

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

LIBEREC 2012

JAN KOVAČIČIN

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

**VÝROBA JEDNOTLIVÝCH POLYMERNÍCH
NANOVLÁKEN METODOU DRAWING**

**MANUFACTURING OF POLYMER
NANOFIBERS BY DRAWING METHOD**

LIBEREC 2012

JAN KOVAČIČIN

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum 7. května 2012

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat zejména své vedoucí bakalářské práce Ing. Janě Bajákové za její odborné vedení, její trpělivost a čas, který mi věnovala, za cenné rady. Dále pak Prof. RNDr. Davidu Lukášovi, CSc. za jeho konzultace a především zájem, který o mou práci projevoval. Ing. Vladimíru Kovačičovi za pomoc při hodnocení příze. Ing. Denise Zálešákové za vstřícnost v laboratořích.

Rovněž patří velké díky rodině a přátelům, ti všichni tak trpělivě studovali semnou.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá tažením jednotlivých nanovláken a to metodou drawing. Toto tažení budeme provádět z různých polymerních roztoků s následnou výrobou příze a jejím testováním na pevnost, analyzováním jejich povrchu a místa přetrhu příze.

Teoretická část se zabývá shrnutím dosavadních poznatků v oboru tažení jednotlivých nanovláken, včetně podobných způsobů a jejich postupů. Přehled polymerních roztoků, se kterými se pracuje v této oblasti výzkumu. Dále pak přehled základních veličin a sledovaných parametrů, jak roztoků, tak vláken a testů.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nanovlákná, tažení, drawing, jednotlivá nanovlákná, nano příze

ANNOTATION

This thesis deals with the drawing of single nanofibers by Method of drawing. This campaign will be made from different polymer solutions with subsequent production of nano yarn and its testing for strength by analyzing their surface and place of yarn breakage. The theoretical part deals with a summary of current knowledge in the field campaign of drawing single nanofibers, including similar methods and procedures. Overview of polymer solutions, which are used in this field of research. Furthermore, an overview of the basic variables and monitored parameters as solutions as fibers and tests.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nanofibers, drawing, single nanofibers, nano yarn

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jan Kovačičin
Osobní číslo: T09000286
Studijní program: B3107 Textil
Studijní obor: Netkané textilie
Název tématu: Výroba jednotlivých polymerních nanovláken metodou drawing.
Zadávací katedra: Katedra netkaných textilií

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Seznamte se s problematikou výroby jednotlivých nanovláken metodou drawing.
- 2) Vypracujte literární rešerši na dané téma.
- 3) Seznamte se s praktickou přípravou polymerních roztoků a s jejich testováním.
- 4) Navrhněte postup přípravy jednotlivých nanovláken a vyrobte je.
- 5) Vyrobté příze s přesně definovaným počtem nanovláken pomocí zákrutového zařízení, které modifikujete.
- 6) Analyzujte vybrané vlastnosti a strukturu vyrobených přízí.
- 7) Diskutujte výsledky výroby a testování

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

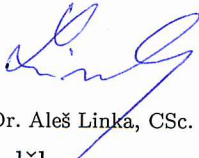
- 1) Ziabicki Andrzej: Fundamentals of fibre formation. A Wiley-Interscience Publication, 1976, ISBN 0 471 98220 2, (kapitola 1 a 2)
- 2) Anthony L. Andrady: Science and Technology of Polymer Nanofibers. John Wiley & Sons publication, 2008, ISBN 978-0-471-79059-4, (kapitola 1 a 2)
- 3) Ramakrishna S.: Electrospinning and nanofibers. World Scientific Publishing, 2005, ISBN 981-256-415-2, (kapitola 1)
- 4) Ondarçuhu T., Joachim C.: Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. Europhysics letters, 42 (2), pp. 215-220, 1998.

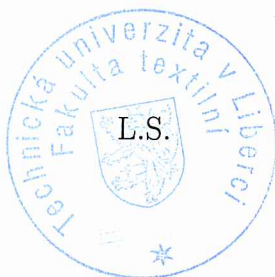
Vedoucí bakalářské práce:

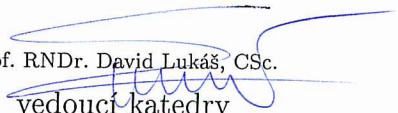
Ing. Jana Bajáková

Datum zadání bakalářské práce: **12. května 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **9. května 2012**


prof. RNDr. Aleš Linka, CSc.
děkan




prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 22. března 2012

Obsah

| | |
|---|--------|
| ÚVOD A CÍLE PRÁCE..... | - 9 - |
| I. REŠERŠNÍ ČÁST..... | - 11 - |
| 1. Úvod do polymerů..... | - 11 - |
| 1.1. Definice polymeru | - 11 - |
| 1.2. PVA..... | - 11 - |
| 2. Fyzikální veličiny a sledované parametry | - 12 - |
| 2.1. Molární hmotnost..... | - 12 - |
| 2.2. Koncentrace roztoku | - 12 - |
| 2.3. Viskozita | - 12 - |
| 2.4. Povrchové napětí | - 13 - |
| 2.5. Průměr vláken..... | - 14 - |
| 2.6. Zákrut příze | - 14 - |
| 3. Literární rešerše metod tažení jednotlivých nanovláken | - 15 - |
| 3.1. Metody drawing – z taveniny | - 15 - |
| 3.1.1. Metoda tažení z poly (trymetilen tereftalátu) | - 15 - |
| 3.2. Metody drawing – z roztoku | - 18 - |
| 3.2.1. Metoda tažení za pomoci mikromanipulátoru a mikropipety s kontinuálním dávkováním polymeru | - 18 - |
| 3.2.2. Metoda tažení nanovláken pomocí nanorobotických sond | - 21 - |
| 3.2.3. Metoda tažení mikro/nanovláken za pomoci mikro/nano pipet s kontinuálním dávkováním polymeru | - 30 - |
| 3.3. Metody drawing – aplikace | - 31 - |
| 3.3.1. Polymerní mikro/nanovlákn pro použití v optických aplikacích | - 31 - |
| 3.3.2. Polymerní nanovláknenné opto-senzory..... | - 33 - |
| 3.4. Možné aplikace vláken vyrobených metodami drawing..... | - 33 - |
| II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | - 34 - |
| 4. Příprava polymerních roztoků PVA..... | - 34 - |
| 5. Měření vlastností polymerních roztoků..... | - 36 - |
| 6. První testování zvláknitelnosti..... | - 40 - |
| 7. Test zvláknitelnosti | - 41 - |
| 8. Testování vlivu rychlosti | - 47 - |
| 9. Výroba vláken..... | - 48 - |
| 10. Analýza vláken | - 49 - |
| 11. Výroba příze | - 52 - |

| | | |
|--------------------------------|---|--------|
| 12. | Popis modifikace zákrutového zařízení | - 54 - |
| 13. | Analýza a hodnocení příze | - 56 - |
| ZÁVĚR A DOPORUČENÍ..... | | - 60 - |
| CITOVANÁ LITERATURA | | - 62 - |
| SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK:..... | | - 64 - |

ÚVOD A CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je provést rešeršní přehled literatury a shrnout poznatky z oblasti tažení jednotlivých nanovláken metodou drawing a metod technologicky podobných. Metoda drawing je ruční metoda využívající minimum laboratorního i technického vybavení alespoň v základní podobě. Při drawingu v pokročilých aplikacích, jak se dozvíme v rešeršní části této práce, se využívá například mikroskopu atomárních sil ATM, což je již velmi specifické a drahé vybavení. Ovšem v minimální podobě lze drawing provádět s velmi omezeným vybavením. V této oblasti dochází k intenzivnímu vývoji, zejména v oblasti světelně vodivých polymerů a bez zájmu nejsou ani například elektricky vodivé polymery. Velmi zajímavý je také vývoj přesného tažení a vytváření nanovláken s přesně stanoveným místem počátku a ukončení vlákna. Tato vlákénka mohou dosahovat délek několika mikrometrů, ale i desítek centimetrů a propojovat plochy v různých rovinách. Tímto se otvírá cesta nanooptickým, elektrooptickým i elektromechanickým zařízením. Tažení jednotlivých vláken je velmi zajímavé i v oblasti senzorů a detektorů. Lze táhnout vlákna optická, elektricky vodivá a jejich využití může být velmi široké. Pro jejich širší využití se musí najít maximálně snadné způsoby výroby, které budou ekonomicky rentabilní a ekologické. Metoda drawing v základní podobě je metodou laboratorní, tj. nepředpokládá se, že by někdo tímto ručním tažením vyráběl vlákna pro průmyslové využití, je to spíše nástrojem vývoje a výzkumu, testování polymerů a jejich vlastností. Ovšem v případě tažení krátkých struktur v 3D prostředí tj. například propojování součástí mikro/nano čipů a součástek, je v principu tato metoda schopna nabídnout již nějaká praktická využití. Samotné tažení metodou drawing lze provádět i velmi jednoduchým a na vybavení nenáročným způsobem. Na podložce umístíme malé množství polymerního roztoku (kapku), který jehlou (mikropipetou) smočenou v tomto roztoku táhneme prostorem a posléze opět uložíme na podložce. Při dobrých podmínkách vytvoříme jedno samostatné nanovláknko. Takto vytvořená vlákna vykazují velmi dobré tvarové vlastnosti jako je stejnoměrnost, povrchová stejnoměrnost a délka i přes 10 cm.

Druhým cílem této bakalářské práce je praktické vyzkoušení tažení nanovláken metodou drawing. Tažení jednotlivých nanovláken budeme provádět z polymeru PVA - poly (vinil alkohol). K tomu budeme provádět pokusy tažení na několika PVA roztocích o různých molárních hmotnostech a v různých koncentračních řadách. U těchto vzorků budeme sledovat několik parametrů, a to molární hmotnost, koncentraci, viskozitu a povrchové napětí. Tyto parametry jsou pro tažení důležité a ovlivňují proces tvoření vlákna. Předpokládaným výstupem bude souhrn molárních hmotností a koncentrací zvláknitelného PVA vhodného k ručnímu tažení. Cílem je popsat i vliv rychlosti tažení na

průměr a délku vlákna. Z vybraného roztoku vyrobíme vlákna, která podrobíme obrazové analýze, kde budeme sledovat průměry, stejnoměrnost a povrch vláken. Po vytvoření jednotlivých nanovláken se budeme zabývat jejich úpravou v přízi na jednoduchém zákrutovém zařízení [15]. Cílem bude tedy vyrobit přízi s definovaným počtem vláken. Jako cíl jsme tedy předem určili počet vláken v přízi na 3, 5 a 7. Vyrobenou přízi podrobíme obrazové analýze a pomocí snímku skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) se přesvědčíme, zda výsledný počet vláken v přízi odpovídá požadovaným parametrům. Dále se pokusíme vytvořit přízi dostatečně silnou, aby její mechanická pevnost v tahu byla dostatečná pro manipulaci a podrobíme ji trhacím zkouškám na dynamometru.

Tato práce tedy zkoumá tuto metodu jako zajímavou cestu výroby a testování zvláknitelnosti, nikoliv však jako prostředek pro konkrétní aplikaci.

I. REŠERŠNÍ ČÁST

Rešeršní část je určena pro získání orientace v oblasti tažení jednotlivých nano/mikro vláken, shrnutí poznatků a trendů ve zkoumané oblasti, seznámení se technologiemi a postupy. Najdeme zde informace o základních parametrech ovlivňujících zvláknitelnost.

1. Úvod do polymerů

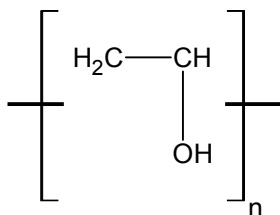
Polymer je velmi zajímavý materiál s širokou základnou různých látek a použitím, proto se nejprve obeznáme s definicí polymeru a konkrétním materiálem, se kterým budeme pracovat.

1.1. Definice polymeru

Polymery jsou makromolekulární látky složené z dlouhých řetězců molekul s opakujícími se jednotkami monomerů, ty jsou většinou vzájemně vázány kovalentními vazbami. [2] Je to tedy dlouhý lineární útvar na sebe navázaných a opakujících se molekul, molekuly mohou obsahovat i větvení. Jednotky nemusí být vždy stejné, musí si však být podobné, například proteiny, jež nejsou složeny ze stejných molekul, jsou také polymery. Polymery jsou, jak přírodní, tak syntetické. V současné době mají nenahraditelné místo v každodenním životě ve všech oblastech lidského života.

1.2. PVA

PVA neboli polyvinylalkohol je syntetický polymer, jež je rozpustný ve vodě. PVA je tvořen atomy uhlíku, vodíku a kyslíku takto $(C_2H_4O)_n$. Konstrukční vzorec je zobrazen na Obr. 1. Naproti tomu je odolný vůči olejům, tukům a jiným běžným rozpouštědlům. Jeho nerozpustnost v rozpouštědlech je závislá na obsahu nehydrolyzovaného vinylacetátu, na střední molekulové hmotnosti a na teplotě. Pokud má již větší než 5-ti procentní obsah vinylacetátu, je ve vodě rozpustný až při 65° Celsia. Čím vyšší je jeho molekulová hmotnost, tím menší jeho rozpustnost. V jednosytných alkoholech bobtná, ve vícesytných se rozpouští. Odolává organickým kyselinám. Lze jej použít za teplot -40 až +120 °C. Je netoxický a bez zápachu. [3]



Obr. 1 – Molekula polyvinylalkoholu

2. Fyzikální veličiny a sledované parametry

Tato část práce je zaměřena na popis parametrů a veličin, které určují nebo významně ovlivňují zvláknitelnost. Pro tuto práci jsou molární hmotnost a koncentrace roztoku základní parametry [3], proto je budeme pečlivě sledovat. U namíchaných roztoků budeme měřit povrchové napětí a viskozitu, u výsledných vláken a přízí budeme sledovat průměry pomocí obrazové analýzy. U přízí budeme také sledovat zákrut a pokusíme se zjistit pevnost výsledné příze.

2.1. Molární hmotnost

Molární hmotnost M je poměr hmotnosti m a jejího látkového množství n . Tedy kolik váží 1 mol. Jeden mol vychází z počtu částic (atomů) izotopu uhlíku ^{12}C (přibližně $6,022 \cdot 10^{23}$). Molární hmotnost značíme písmenem M .

$$M = \frac{m}{n} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (1)$$

Molární hmotnost je jednou z nejdůležitějších veličin polymeru, polymer s naprosto stejným chemickým složením můžeme syntetizovat v různých molárních hmotnostech a tím zásadně ovlivnit jeho vlastnosti.

2.2. Koncentrace roztoku

Koncentrace je poměr hmotnosti polymeru a rozpouštědla. Jedná se vlastně o disperzi s koloidními částicemi, makromolekulami polymeru. Čím více je roztok zředěný, tím méně je v objemu rozpouštědla makromolekul polymeru, a tím méně koncentrován je polymerní roztok. S rostoucí koncentrací se stále hustěji vyskytují makromolekuly a dochází k jejich vzájemnému kontaktu a zaplétání, čímž roste viskozita roztoku. Koncentrace má také význam při zvláknování, pokusy ukazují, že pouze některé koncentrace jsou ke zvláknování pro určité metody vhodné.

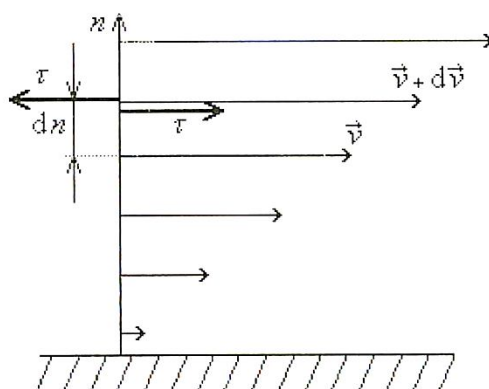
2.3. Viskozita

Viskozita je fyzikální veličina, která nám říká, jak je kapalina tekutá. Kapalina s vysokou viskozitou je hustší a méně teče, zatímco kapalina s nízkou viskozitou je řidká a dobře teče. Viskozita se projevuje jako tření za vzniku smykového napětí mezi vrstvami kapaliny, které se vůči sobě vzájemně pohybují. Při vnitřním tření pohybující se kapaliny vznikají tečné síly. Tzn. proudící vrstvy se vzájemně ovlivňují, př. prostřední vrstva

urychluje spodní pomalejší vrstvu a zároveň zpomaluje vrchní vrstvu. Podle Newtona je velikost třecích sil F_{vt} výsledkem následujícího vztahu:

$$F_{vt} = \eta S \frac{dv}{dn} \quad (2)$$

Kde je η [N m⁻² s] dynamická viskozita závisící na materiálu a teplotě. S [m²] je třecí plocha obou vrstev. $\frac{dv}{dn}$ je gradient velikosti rychlosti, přírůstek rychlosti dv [m·s⁻¹] mezi dvěma přiléhajícími vrstvami ve vzdálenosti vrstev dn [m]. Na Obr. 2 vidíme znázornění proudění neideální tekutiny vzniklé u stěny potrubí atd.



Obr. 2. Definice dynamické viskozity. [4]

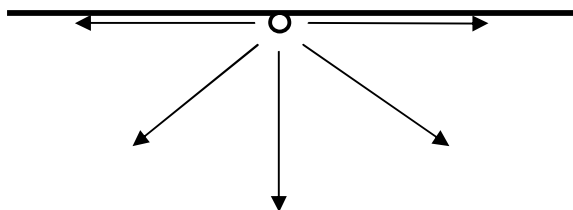
V místě stěny je rychlost nulová. Proudění si lze představit jako posouvání vrstev o různé vzájemné rychlosti v [4]. Dynamická viskozita je definována následujícím vztahem, kde τ je tečné napětí:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

2.4. Povrchové napětí

Povrchové napětí je vlastnost kapalin, jejíž příčinou je snaha zaujímat co nejmenší objem. Na molekulu kapaliny působí ze všech stran stejné přitažlivé síly ostatních molekul, ovšem pokud je molekula na fázovém rozhraní, působí na ni přitažlivé síly pouze z vnitřku kapaliny, nikoliv z plynné fáze, viz Obr. 3. Toto má za následek snahu kapalin o zaujetí tvaru s co nejmenším povrchem a energeticky nejvýhodnějším tvarem. Důsledkem

povrchového napětí je například setrvání některých předmětů na hladině, aniž by se potopily.



Obr. 3 Znáznornění přitažlivých sil působících na molekulu kapaliny na hladině.

Definice: Povrchové napětí σ [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] se rovná podílu velikosti povrchové síly F [N] a délky l [m] okraje povrchové blány, na kterou povrchová síla působí kolmo v povrchu kapaliny. [5]

$$\sigma = \frac{F}{l} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}} \right] \quad (4)$$

2.5. Průměr vláken

Průměr vlákna vychází z tvaru průřezu, tj. jeho profilu, pokud budeme mít vlákno například ploché, bude mít průměr pro různé úhly pohledu jiný. Pro naše potřeby předpokládáme výsledná vlákna pravidelného kruhového tvaru, proto budeme průměr stanovovat velmi snadno ze snímků skenovacího elektronového mikroskopu za pomoci obrazové analýzy NIS Elements. NIS Elements je počítačový program specializovaný na měření geometrických vlastností na základě obrazu z kamery. Toho je schopen u fotografie (např. ze SEM), k tomu potřebuje provést kalibraci pomocí měřítka na fotografii. Poté je program schopen určit geometrické parametry objektů na snímcích, rozměry v rovině snímku, úhly či obsah plochy atd.

2.6. Zákrut příze

Při zákrutu se svazek vláken rotačním pohybem v ose svazku zpevňuje, dochází tím k soustředění vláken a zvyšování vnitřního tlaku. Tím je v přízi zvyšována pevnost, vlivem tření je síla potřebná na rozdělení příze v její ose značně větší než bez zákrutu. Na pevnosti příze se podílejí zejména vlákna, která jsou uvnitř příze a na která je vnějšími vrstvami vyvíjen tlak. Tento tlak zvyšuje třecí sílu, kterou musí vlákna při snaze o vzájemný posun překonat.

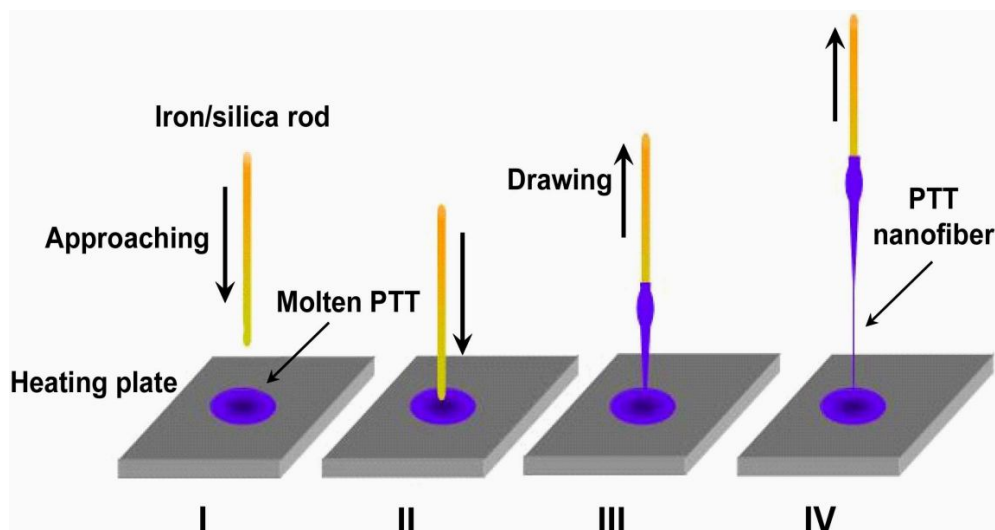
3. Literární rešerše metod tažení jednotlivých nanovláken

V této části jsou uvedeny výtahy článků ze světových vědeckých publikací, které se zabývají tématem tažení jednotlivých vláken metodou drawing. Pod pojmem drawing si lze představit vytváření jednotlivých vláken mechanickým pohybem ústrojí, např. pipety či jehly, které mezi výchozím bodem a koncovým bodem vytvoří vlákno. Zvláštním způsobem může být protahování již hotového vlákna. Drawing – tažení - lze provádět automaticky pomocí strojní manipulace, nebo jako v našem případě pouze manuálně bez nutnosti strojního a většího technického zázemí. Tento přehled metod nám neslouží pouze jako zdroj informací, které můžeme využít při vytváření této práce, ale může sloužit jako krátký a stručný přehled o tomto tématu i pro čtenáře, který se ručním tažením a výrobou nano/mikro příze nebude zabývat, ale chce získat informace o podobných metodách.

3.1. Metody drawing – z taveniny

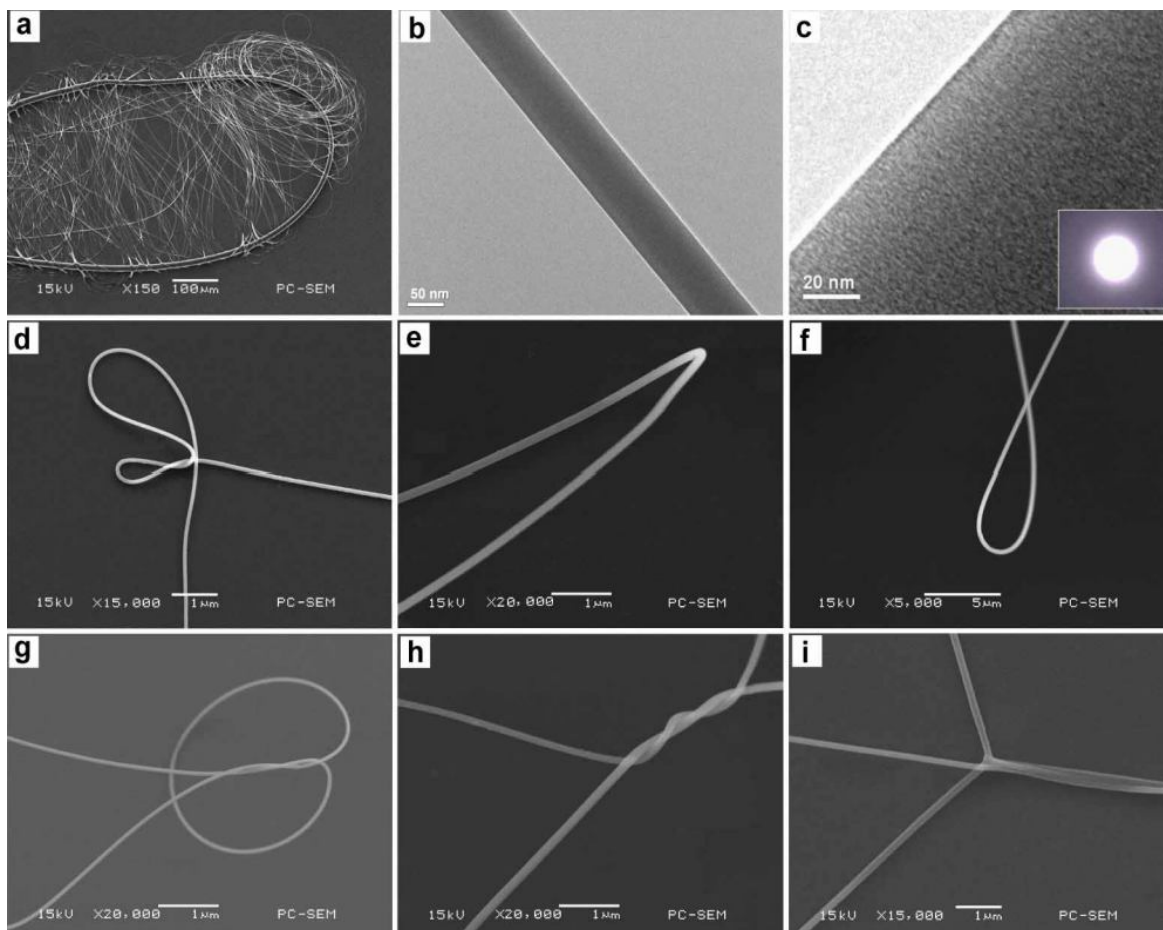
3.1.1. Metoda tažení z poly (trymetilen tereftalátu)

Při této metodě výroby nanovláken lze dosáhnout délky vlákna do 50 cm a průměr až do 60 nm. Výroba spočívá v jednokrokovém tažném procesu, který využívá roztavený poly (trimetilen tereftalát) – PTT. Tento postup je pro nás zajímavý a mohl by být předmětem dalších laboratorních pokusů, protože úspěšně využívá tažení z taveniny polymeru, nikoliv roztoku polymeru. Polymer je roztaven z peletek na vyhřívané podložce při teplotě 225 °C a je dále udržován při teplotě 250 °C, při které je následně tažen. Pro samotné tažení používáme křemíkovou či kovovou jehlu s průměrem okolo 125 µm. Hrot této jehly smočíme v roztaveném PTT. Po smočení táhneme jehlu směrem nahoru od taveniny rychlostí okolo 0,1 – 1 m/s, mezi hrotem jehly a taveninou PTT zanecháváme vzduchem ochlazované vlákno, toto se do vychladnutí prodlužuje a formuje námi očekávané vlákno. [6]



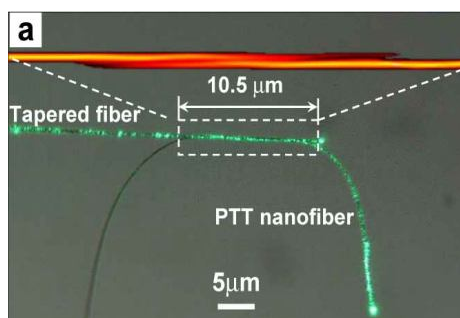
Obr. 4 Obrázek ilustruje tažení vlákna z taveniny PTT z vyhřívané podložky. [6]

Vytvořené vlákno autoři navinuli na 250 mm dlouhé oko s průměrem drátu 12 μm . Na tomto oku je pod SEM mikroskopem dobře viditelný vlákenný výtvar *Obr. 5(a)*. Zobrazení mikroskopem ukázalo délku vlákna okolo 200 mm a průměrnou tloušťkou vlákna 280 nm. K prozkoumání povrchu vláken byl použit mikroskop TEM, za jehož pomoci byl pořízen snímek vlákna *Obr. 5(b)* a přiblížený snímek stěny vlákna *Obr. 5 (c)*. Žádný z obrázků neukázal viditelné defekty ani nepravidelnosti ve struktuře vlákna. Na dalších obrázcích je vidět jak bylo vlákno za pomoci mikromanipulátoru manipulováno a ohýbáno, zkrucováno. Na obrázku *Obr. 5(e)* je vidět do jak ostrého úhlu se vlákno dá ohnout. Tyto obrázky ukazují obrovské tvarovací možnosti, jsou opakovatelné a to bez poškození vlákna.

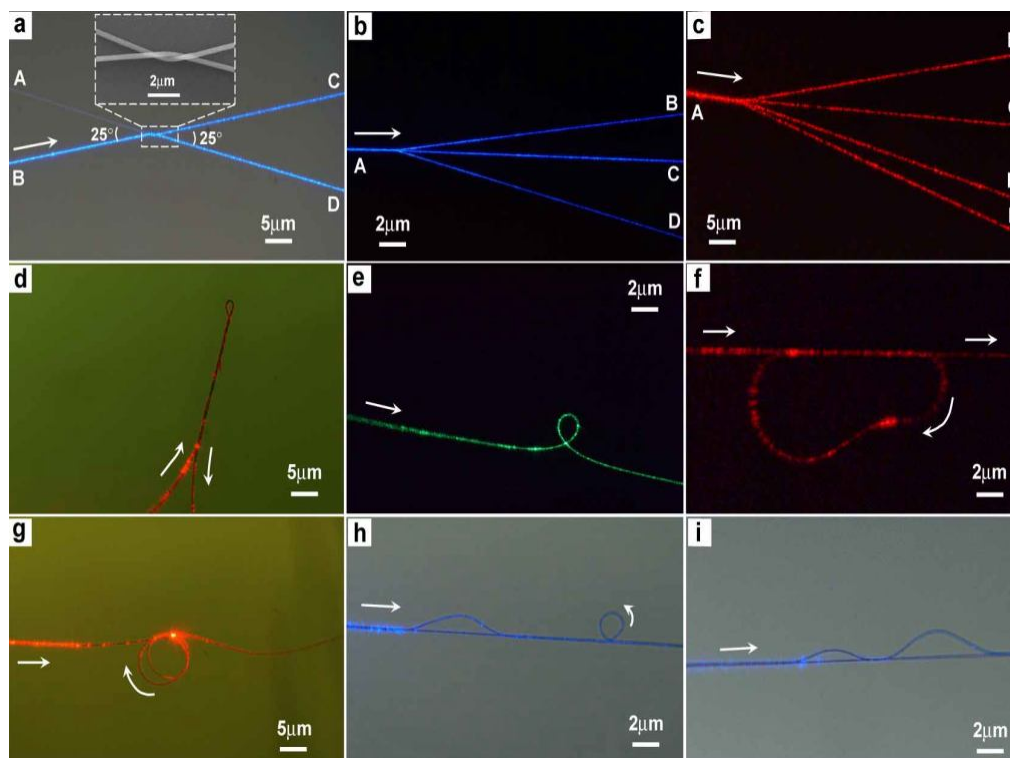


Obr. 5 Fotografie z elektronového mikroskopu ukazující PTT nanovláknko. a) SEM snímek zachycující PTT nanovláknko navinutém na oku; b), c) TEM fotografie ukazující uniformitu povrchu vlákna; d), e), f) g) h) i) snímky ukazují mechanické možnosti manipulování s vlákny provedené pomocí mikromanipulátoru . [6]

Tato vlákna slouží jako optické vodiče, proto bylo dále testováno jejich napojování/schopnost předávat světlo a ztráty při vedení světla. Jak je patrné z obrázku *Obr. 6* , PTT vlákna byla pojena nepevným spojem.



Obr. 6 Fotografie z optického mikroskopu, ukazující vlákna spojená nepevným spojem. Délka spoje je 10,5 μm a průměr PTT vlákna je 470 nm. V horní části je vidět simulace šíření světla ve spoji. Do levého vlákna je vpuštěn paprsek 532nm zeleného laseru. [6]



Obr. 7 Fotografie ukazují možnosti šíření laserového paprsku a dělení paprsku za různých podmínek. Jsou zde názorně vidět i praktické výsledky manipulace s vlákny. [6]

Autor uvádí, že touto jednokrokovou přímou metodou lze vytvořit vlákno s průměrem do 60 nm a délkou nad 500 mm. Vlákna vykazují vysokou povrchovou kvalitu, délkovou stejnoměrnost a mechanickou pevnost. Autoři dokázali vytvořit nanovláknenné optické slučovače, děliče, prstence o nanorozměrech a dosáhli různých složitějších tvarů Obr. 7. Autoři předpovídají rozvoj této metody a její aplikaci v optice a mikroelektronických počítačích [6].

3.2. Metody drawing – z roztoku

3.2.1. Metoda tažení za pomoci mikromanipulátoru a mikropipety s kontinuálním dávkováním polymeru

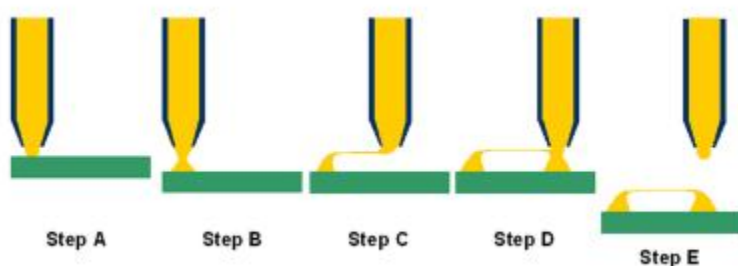
Tato metoda vytváří vlákno mikromanipulačním zařízením (mikromanipulátorem) kontinuálně, za pomoci skleněné mikropipety, skrz kterou je přiváděn polymerní roztok [7]. Metoda je schopna kontinuálního provozu a může vytvářet vláknité struktury ve velikostech μm – nm v závislosti na molární hmotnosti a koncentraci roztoku. Tyto pokusy byly prováděny s polystyrenem rozpuštěným v xylenu. Tento způsob lze teoreticky

aplikovat jak v jedno- (1D), dvou- (2D) ale i (3D) dimenzionálních strukturách, což je pro elektrická, elektrooptická a elektromechanická mikro a nanozařízení velmi slibná metoda. Lze přesně tvořit vlákno z definovaného počátku do definovaného konce a bez nutnosti vytváření kapek polymeru na budoucím začátku či konci. Tím se výrazně zvyšuje přesnost, respektive odstraněním nutnosti nanášet vlákenný materiál a poté z něj pomocí hrotu táhnout značně zmenšuje počáteční a konečnou plochu, kde je vlákno ukotveno k výchozí podložce/výchozí plochou mikro či nano zařízení. Také se tím proces zjednoduší a odstraní se krok nanášení polymeru, nyní máme krok tažení a nanesení materiálu na podložku v jednom jediném procesu. Spojením těchto kroků se značným zmenšením plochy kontaktu vlákna s plochou zařízení dává obrovskou výhodu právě v použití při tvoření tří dimenzionálních útvarů, což je obrovský potenciál této metody. Rovněž tato metoda umožňuje snadnější kontrolu parametrů tažení, jako je čas prodlení při začátku tažení, rychlost tažení a také prostor, kterým bude vlákno taženo. Umožňuje opakování procesu a kontrolu nad rozměrem výsledného vlákna. Pro tuto metodu byl zvolen polystyren, tento polymer byl zvolen z čistě praktických důvodů, pro jeho komerční dostupnost v mnoha molárních hmotnostech. Velmi zajímavý je způsob uchycení pipety, v zařízení P-97 (pipette puller, firmy Sutter instruments) se vytvoří hrot skleněné mikropipety a napojí se na mikropumpu BS-8000 (firma Braintree scientific) se stálým průtokem 15 $\mu\text{l}/\text{min}$. Pipeta jako taková není polohovatelná a je napevno uchycena takřka kolmo k podložce, pohybováno je podložkou, na které je uchycen například křemíkový substrát. Podložka je polohována zařízením VP25-XA firmy Newport, které umožňuje elektronické polohování v osách X,Y,Z s přesností 0.1 μm .



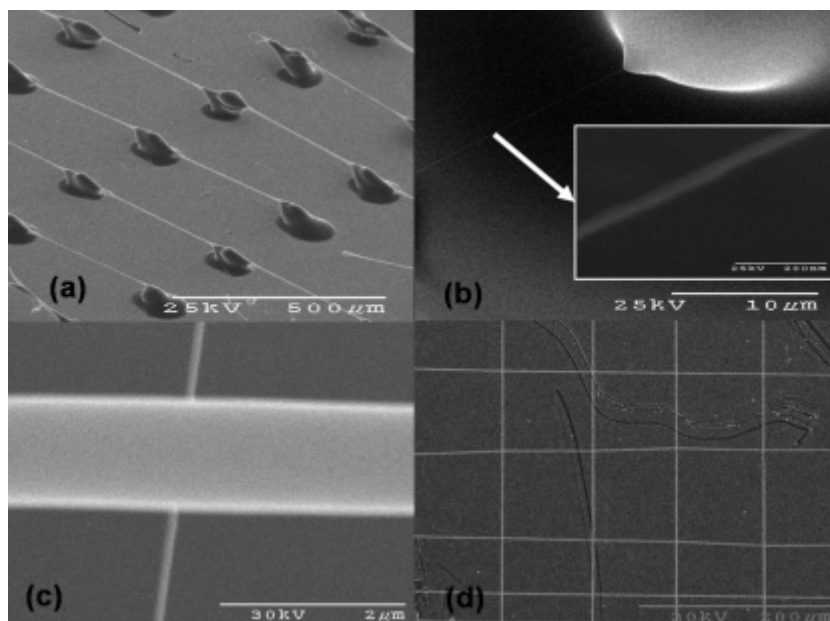
Obr. 8 Vlevo je přístroj na vytváření hrotů mikropipet ze skleněných kapilár P-97 firmy Sutter instruments, http://www.sutter.com/products/product_sheets/p97.html. Vpravo je obrázek mikromanipulačního zařízení VP25-XA firmy Newport, [http://search.newport.com/?q=&x2=sku&q2=VP-25XA](http://search.newport.com/?q=*&x2=sku&q2=VP-25XA).*

Samotné tažení spočívá v rozfázovaném postupu, první krok spočívá v přiblížení pipety k podložce (hovoříme o relativním pohybu, ve skutečnosti se pohybuje podložka) natolik, že kapka roztoku z pipety přilne k podložce. Ve druhém kroku dojde ke vzdálení pipety od podložky na určenou vzdálenost, v této čekací poloze lze délkou času ovlivnit viskozitu roztoku tím, že se nechá odpařovat rozpouštědlo. Poté dojde k pohybu dle potřeby v osách X, Y, Z a formaci samotného vlákna, zde je důležitým parametrem rychlost tažení, která ovlivňuje průměr vlákna. Nad cílovou plochou dojde opět k přiblížení pipety k podložce a vytvoření spojení. Posledním krokem je opakování tažení ze stejného místa, nebo k úplnému uvolnění pipety s roztokem od podložky a vytvoření vlákna.



Obr. 9 Vytváření vlákna v 6 základních krocích, důležitým krokem pro změnu parametru průměru vláken je krok B kde s rostoucím časem čekání v poloze roste průměr výsledného vlákna. [7]

Hlavní výzvou autorů bylo procesem vytvářet vlákna pod hodnotou průměru 100 nm. Výsledkem je, že touto metodou lze opakovaně vytvářet i vlákna 50 nm a menší. Zde je ovšem kritickým faktorem molární hmotnost polymeru. Zajímavé je, jak čekání v druhém kroku ovlivňuje průměr vlákna, tímto způsobem lze během stejného procesu ovlivňovat průměr vznikajících vláken. Během 2. kroku neustále dochází k odpařování rozpouštědla z roztoku, který je mezi hrotem mikropipety a povrchem, na kterém vytváříme vlákna, tím dochází ke zvyšování viskozity roztoku. To se projevuje větším průměrem výsledného vlákna při naprosto shodných parametrech procesu tažení. Touto metodou lze také vytvářet pravidelné sítě vláken, při vytváření sítí vláken by se dal proces urychlit použitím více mikropipet paralelně. Na Obr. 10 lze vidět, jak jsou při vytváření paralelních vlákenných struktur za stejných podmínek vlákna uniformní.

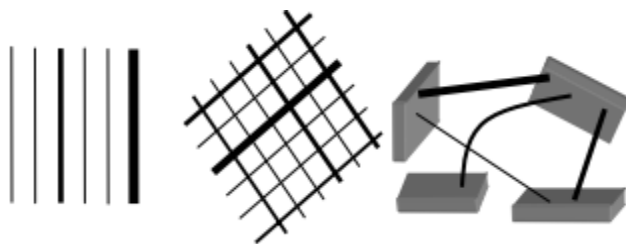


Obr. 10 Obrázek a) ukazuje paralelní strukturu vláken vytvořenou při stejných parametrech tažení, včetně stejného času v druhém kroku tažení. b) Vlákn o průměru 37 nm vytvořené touto metodou. c) Dvě vlákna vytvořená za stejných podmínek, pouze se změnou čekacího času v druhém kroku. d) Vláknenná síť vytvoření toto metodou. [7]

Metoda tažení za pomoci skleněné mikropipety [7] je velmi zajímavá, ale náročná na přípravu a vybavení. Možnost jejího uplatnění v praxi je ovšem obrovská, při zvládnutí této metody pro jiné materiály a zvládnutí přesného a automatizovaného navádění hrotu pipety na 3D strukturách nám tato metoda umožní praktické využití v mnoha oblastech včetně konstrukce nano a mikro zařízení, ultra pevných vláken, biologických scaffoldů, nanosenzorů a vláknenných adhezivních materiálů.

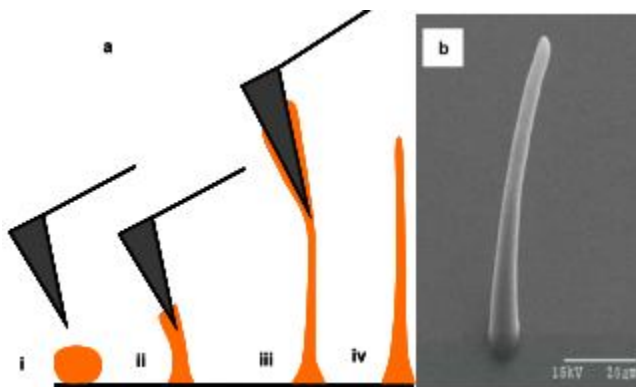
3.2.2. Metoda tažení nanovláken pomocí nanorobotických sond

V článku [8] je popisován způsob vytváření vláken za pomoci nanorobotických sond do rozměrů stovek nanometrů v průměru a několik set mikrometrů na délku. Jako nanorobotickou sondu autoři využívají hrot mikroskopu atomárních sil (AFM), skenovacího tunelového mikroskopu (STM) a skleněné mikropipety [9]. Tažení je prováděno z polymerních roztoků. Autoři uvádějí, že jejich hlavním zájmem je vytvoření nanorobotické metody výroby 1D, 2s 3D polymerních struktur mikro/nanovláknenných útvarů viz *Obr. 11*. Zaměření článku je na mechanické charakterizování výroby vláken a vláknenných struktur.



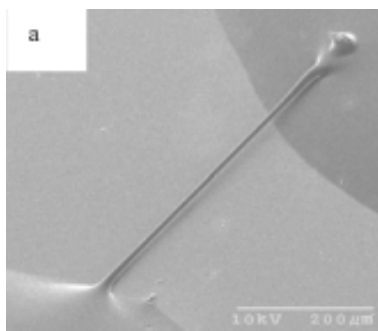
Obr. 11 Obrázek znázorňuje prostorové vlákenné struktury, zleva 1D struktura paralelních vláken, prostřední 2D struktura vláken uložených v jedné rovině s různou orientací vláken, 3D struktura vláken propojuje prostor ve všech rovinách. [8]

Pro vytváření vlákna metodou drawing je třeba polymerní materiál s viskoelastickým charakterem, který vydrží silné deformace a zároveň je dost pevný, aby vydržel napětí, které vzniká při tažení.



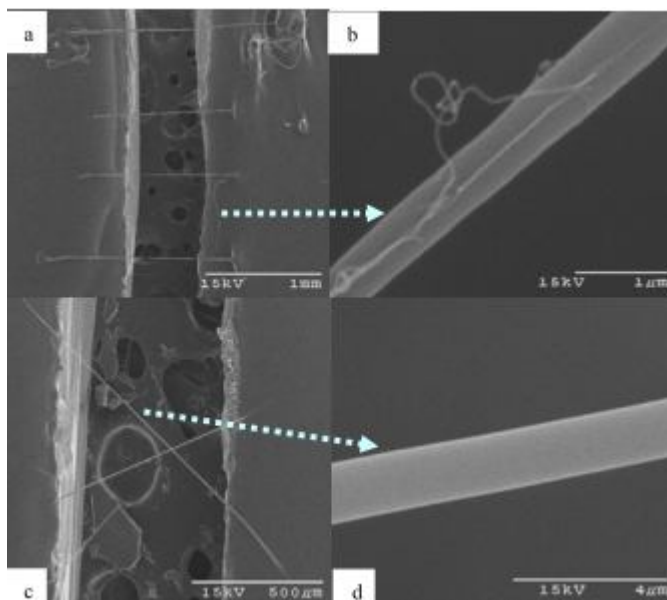
Obr. 12 a) Princip tvorby vlákna pomocí hrotu sondy AFM/STM; b) Fotografie vlákenného útvaru varobeného pomocí sondy AFM pořízená pomocí SEM. [8]

Samotné experimenty byly prováděny s polymethylmethakrilátem) (PMMA) s molární hmotností 950K, rozpuštěném v chlórbenzenu (9% roztok PMMA). Pro práci s AFM/STM sondami byl zvolen hrot s tuhostí ≥ 20 N/m. Princip tvorby vlákna pomocí sondy STM, spolu s ukázkou vertikálního vlákenného útvaru je znázorněn na *Obr. 14*. Snímek vlákna vytvořeného mezi dvěma kapkami polymeru je na *Obr. 13*.



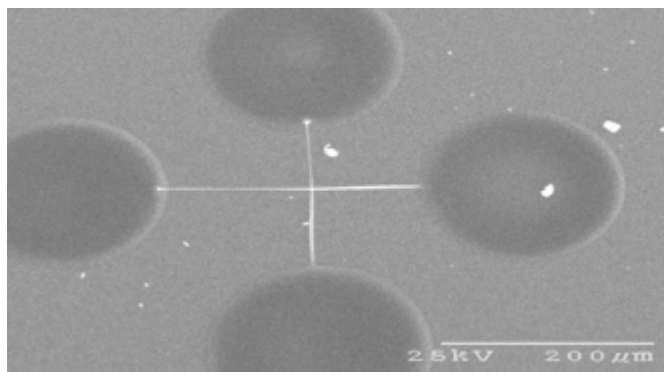
Obr. 13 Fotografie horizontálního vlákna taženého pomocí AFM sondy pořízená pomocí SEM. [8]

Testy AFM/STM začaly tažením horizontálního vlákna mezi dvěma kapkami roztoku polymeru na rovném podkladu. Hrot sondy poté vytáhl mezi těmito kapkami vlákno, takto lze vytvořit paralelní vlákna, ale i vlákna vzájemně křížená (*Obr. 14*) *Obr. 15*.



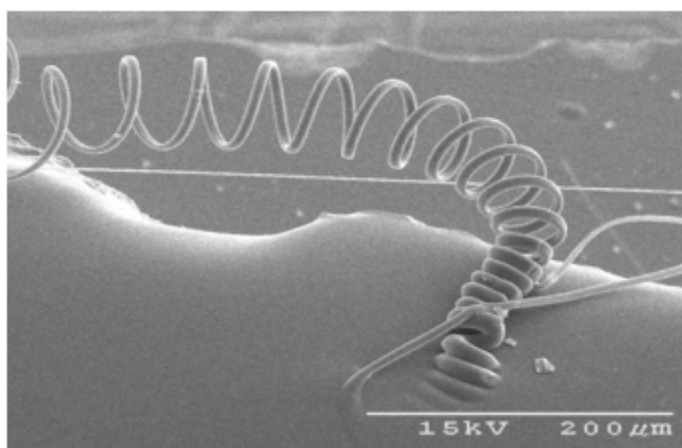
Obr. 14 SEM fotografie struktur tažených pomocí STM sondy: a) paralelní vlákna, c) křížená vlákna, b), c) detaily vláken. [8]

Ukázka velmi přesné manipulace a vytvoření křížení vlákna pod úhlem 90° je vidět na *Obr. 15*.



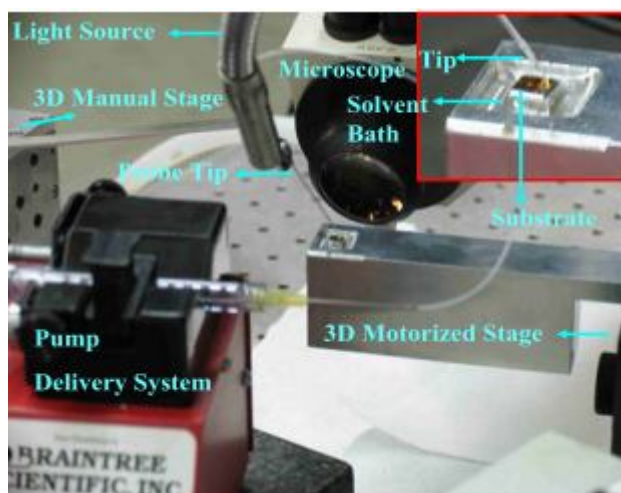
Obr. 15 SEM fotografie sítě křížených vláken. [8]

Zajímavé je vytvoření mikropružiny rychlým tažením již vytvořeného vlákna. Poté, co se vlákno u hrotu utrhne, samo se zformuje do pravidelného tvaru pružiny (*Obr. 16*). Uplatnění tohoto principu by mohlo být v mechanických částech MEMS či miniaturní robotice. V této práci autoři již další pokusy s těmito polymerními mikropružinami nerozvíjeli.



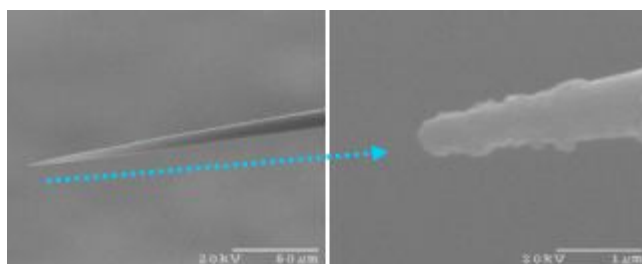
Obr. 16 SEM fotografie mikropružiny vytvoření hrotem sondy STM. [8]

Tažení pomocí skleněné mikropipety je založeno na stejném principu jako předešle popsaná metoda. Tažení za pomoci skleněné mikropipety [7] využívá i obdobného technického zázemí. Na mikromanipulátoru je pracovní podložka, mikropipeta je uchycena k manuálnímu manipulátoru (dovoluje přesné nastavení a kalibraci). K mikropipetě je přiváděn pohyblivým přívodem polymer z mikropumpy. Celý proces byl sledován a řízen pomocí bočního optického systému (*Obr. 17*). Hroty mikropipet měly průměr zhruba 500 nm, detailní pohled na hrot mikropipety je na *Obr. 18*.



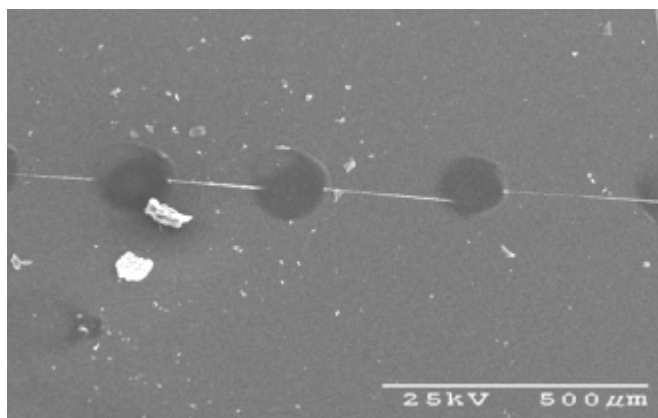
Obr. 17 Fotografie zařízení pro tažení pomocí skleněné mikropipety. [8]

Zajímavé je použití tzv. bazénku s rozpouštědlem okolo místa, kde pipeta vyčkává v době, kdy nepracuje. V okolí bazénku je zvýšená koncentrace par rozpouštědla, tím se výrazně zpomalí zasychání polymeru v pipetě.



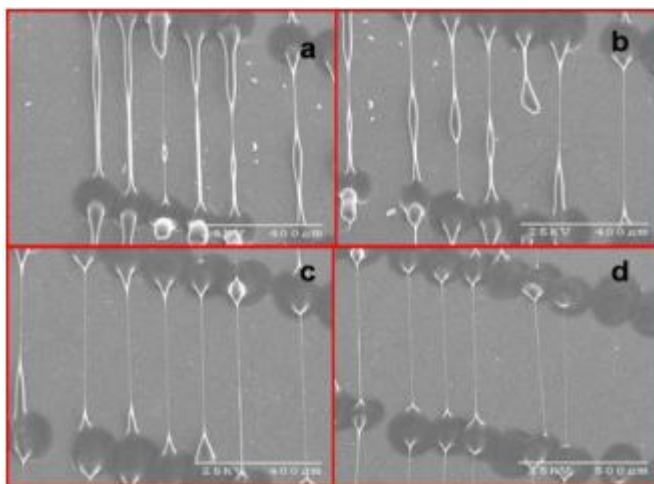
Obr. 18 SEM fotografie hrotu skleněné mikropipety. [8]

Při tažení mikropipetou autoři vytvořili vlákna s průměrem pod 200 nm. Použití mikropipet má několik výhod - velká přesnost, dobrá opakovatelnost a snadné pokračování tzv. stehování (Obr. 19).



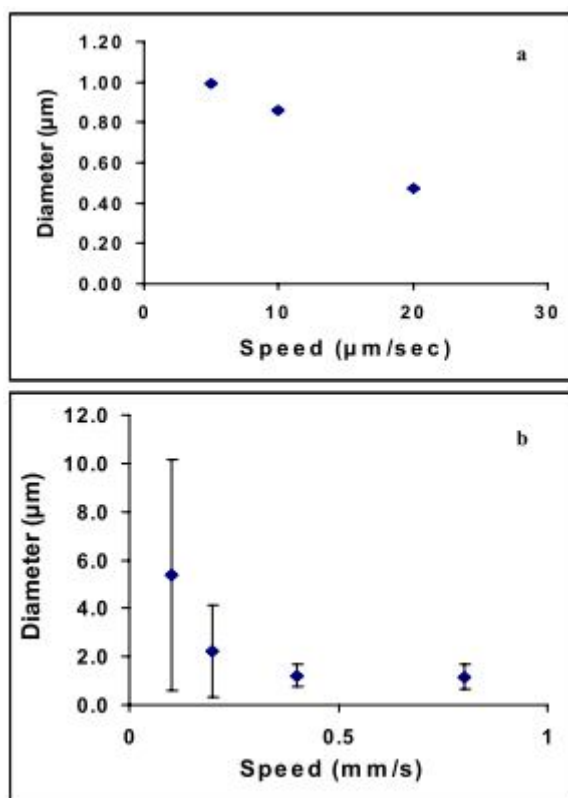
Obr. 19 SEM fotografie navazujících vláken vytvořených metodou mikropipety, tzv. stehování. [8]

Vliv rychlosti tažení na vytvářená vlákna byl nejprve simulován, což ukázalo velké snížení průměru vlákna s rostoucí rychlostí tažení. Při praktických pokusech se zamezilo vlivu vypařování rozpouštědla z roztoku polymeru okolo pracovní podložky, na které bylo prováděno samotné tažení, byl vytvořen jakýsi bazének napuštěný rozpouštědlem. Tím došlo ke snížení odpařování rozpouštědla z pipety během neaktivní fáze a tím k zasychání polymeru na hrotu.



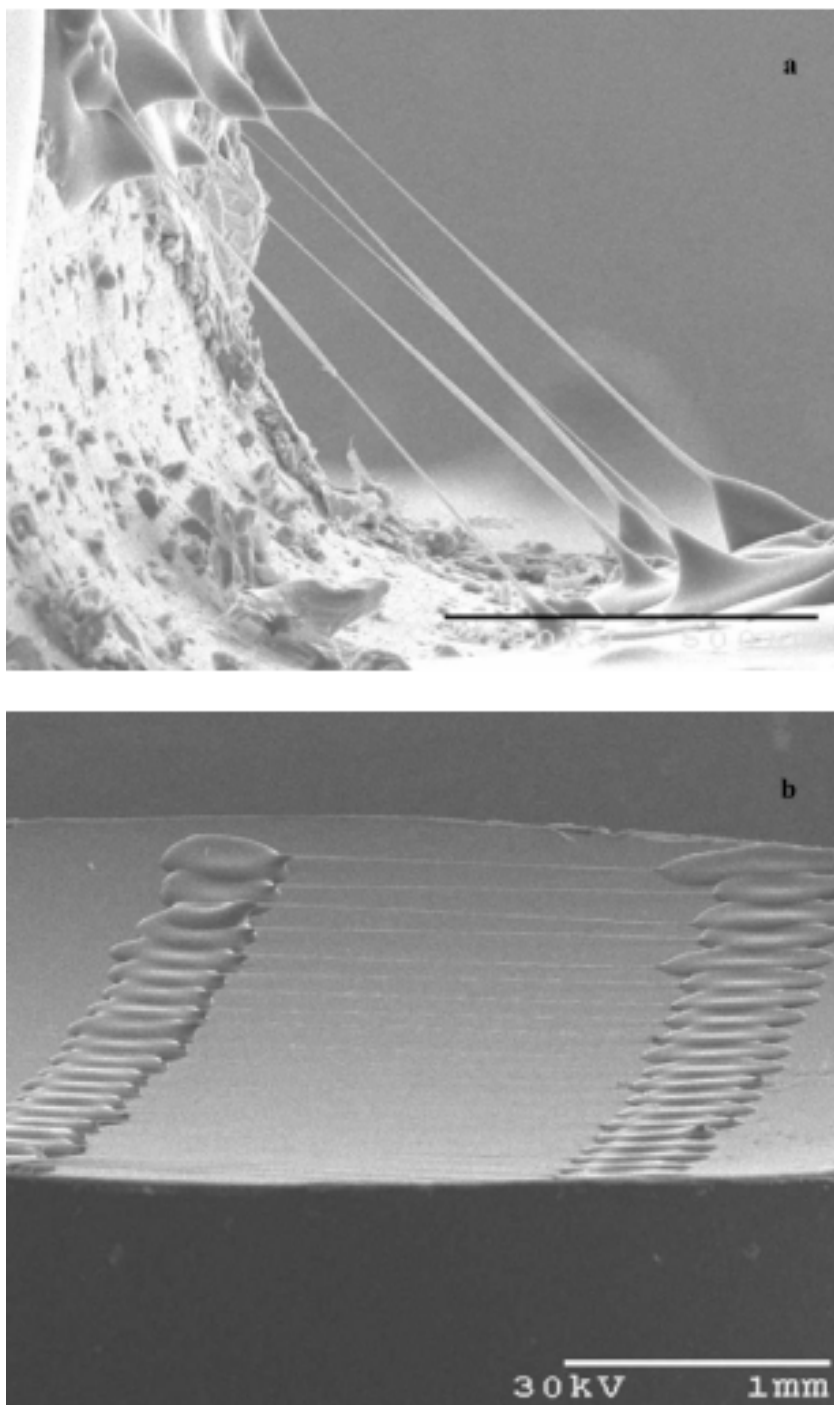
Obr. 20 SEM fotografie zobrazuje vliv zvyšování rychlosti na kvalitu a stejnoměrnost vláken: a) 0,1 mm/sec, b) 0,2 mm/sec, c) 0,4 mm/sec, d) 0,8 mm/sec. [8]

Prakticky bylo prokázáno, že při malých rychlostech bylo mnoho vláken nesymetrických a některá se v průběhu tažení přerušila. Jak je vidět na *Obr. 20*, při zdvojnásobení rychlosti se kvalita vláken rapidně zlepšila a již nevznikala přerušená vlákna. Na začátcích a koncích vláken jsou stále nepravidelnosti. Při dalším zdvojnásobení rychlosti došlo ke značnému zlepšení struktury a stejnoměrnosti vláken. Při dalším zvyšování rychlosti nebyl prokázán vliv na změnu průměru vláken.



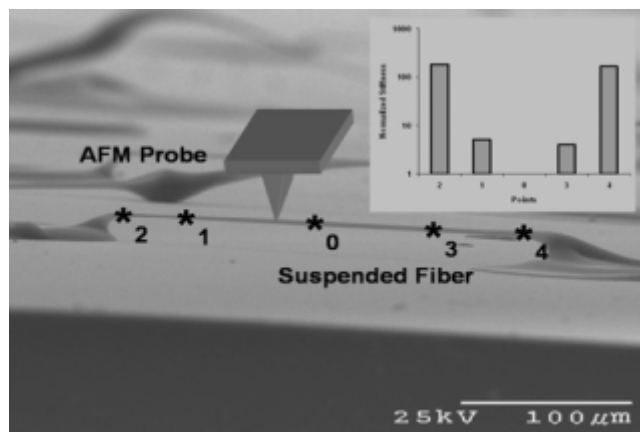
Obr. 21 Grafické vyjádření průměru vláken v závislosti na rychlosti tažení, a) simulované hodnoty, b) hodnoty zjištěné experimentem. [8]

Další pokus ukázal, že je možné vytvořit vlákno v 3D prostředí, mezi dvěma navzájem kolmými plochami byla opakovaně vytvořena vlákna. Vlákna vykazovala dobré tvarové vlastnosti (Obr. 21). To samé bylo úspěšně testováno na zakřiveném povrchu. V tomto je způsob tažení s mikropipetou jednoznačně výhodný, lze vytvářet struktury tam, kde není technicky možné umístit kapku polymerního roztoku a poté jej táhnout hrotem sondy AFM/ATM. Mikropipeta toto umožňuje a navíc odpadá krok s nanášením roztoku do oblastí počátku a konce vlákna. Na Obr. 22 jsou na fotografiích pořízených pomocí SEM vidět možnosti aplikace, na vrchním obrázku je vidět možnost vytvoření vláken mezi dvěma různými plochami, na spodním obrázku je vidět vlákna vytvořená na zakřivené ploše.



Obr. 22 SEM fotografie vláken vytvořených mikropipetou na a) podkladu s 90 úhlem (měřítko na obrázku je 500 μm) b) zakřiveném povrchu. [8]

Autoři se dále zabývají pevností vláken vytvořených pomocí AFM, zkoumají pevnost v příčném tahu k vytvořenému horizontálnímu vláknu, pevnost laterálním směru, modul pružnosti a mez pevnosti. Princip měření pevnosti v příčném stavu je zobrazen na Obr. 23.



Obr. 23 Schematické znázornění nastavení AFM a rozdíly v příčné pevnosti vláknenného útvaru. Pevnost byla měřena v pěti různých místech a na grafu ve schématu je vidět navyšování pevnosti od bodu měření 0. [8]

Na závěr autoři uvádí technické problémy metod tažení nanovláken pomocí nanorobotických sond [8].

- 1) Automatická kalibrace vzdálenosti hrotu mikropipety od povrchu. Toto znesnadňuje kapka tvořící se na konci mikropipety. Možná řešení spočívají v měření síly působící na mikropipetu, nebo na el. měření pomocí elektricky vodivého hrotu a vodivé podložky.
- 2) Měření síly působící na sondu během tažení. To by mohlo indikovat velikost taženého vlákna, poškození hrotu a mohlo by předejít zanášení usazenin na hrotu.
- 3) Přesné, řízené dávkování polymerního roztoku. Umožní lepší řízení kvality vlákna, menší plochy, které budou kapky roztoku zabírat na místech styku vlákna s podkladem.
- 4) Detailní studie polymerních roztoků. Bližší znalosti, jak analytické, tak experimentální, k poznání vlivu parametrů na výsledek. Např. molární hmotnost, viskozita.
- 5) Testování v praktickém využití, například s vodivými polymery, nebo materiály které mají výborné vlastnosti (kevlar, polystyren, polyetylen).
- 6) Charakterizování výsledných vláken, formování vztahů parametrů a veličin.
- 7) Vícesondový/mikropipetový automatizovaný způsob výroby vláknenných struktur/sítí umožňující výrobu sofistikovaných struktur.

Závěrem lze říci, že způsob tvorby vláken pomocí mikropipety je lépe využitelný v praxi, je přesnější a jednodušší. Opakovatelnost tohoto způsobu je zajištěna, tvorba struktur ve třech rovinách je také možná. Metoda tvorby vláken s mikropipetou [8] je v podstatě totožná s metodou popsanou o kapitole výše – Metoda tažení za pomoci skleněné mikropipety [7]. Předpokládaná aplikace této metody je opět především v optických, optoelektrických přístrojích, elektrických zařízeních a to zejména v mikro a nano rozměrech. Oblast využití v oblasti senzorů je také obrovská, závisující zejména na implementaci aditiv do polymerů.

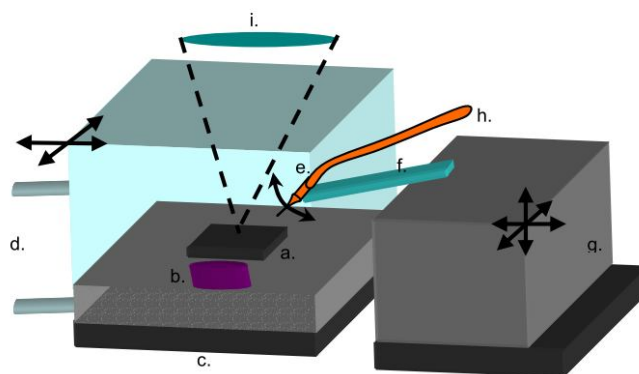
3.2.3. Metoda tažení mikro/nanovláken za pomoci mikro/nano pipet s kontinuálním dávkováním polymeru

Metoda tažení mikro/nanovláken za pomoci mikro/nano pipet [9] vychází ze stejných principů jako výše popisované metody tažení vláken pomocí mikropipety s mikromanipulátorem [7] a pomocí proximálních sond [8]. Budeme tedy popisovat pouze zajímavé a inovativní části tohoto článku. [9]

V článku jsou popsány výhody metody tažení mikropipetou následovně:

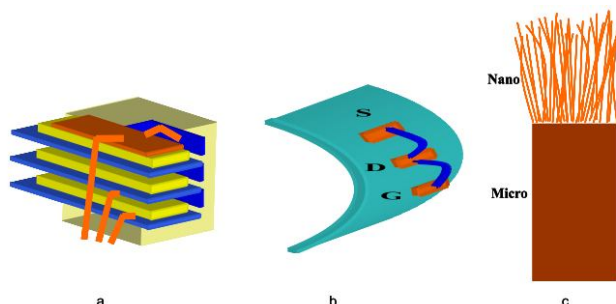
- Umožňuje přesné tažení polymerních struktur ve třech rovinách, výrobu komplexních síťových struktur.
- Lze zároveň vytvářet vlákna z různých materiálů. Vodivé polymery, izolanty, polovodičové materiály.
- Stejným systémem lze vyrábět vlákna různých rozměrů.
- Lze vyrábět velké množství paralelních vláken za pomoci vytvořeného pole mikropipet.

Hlavní rozdíl technického řešení oproti tomu z článku o tažení za pomoci proximálních sond je uložení mikropipety jako pohyblivého aparátu v osách X,Y,Z zatímco podložka kde se vlákna vytváří, se pohybuje pouze v osách X,Z,. Tímto se rozpohybovala také pipeta a nad tento aparát se umístí optický mikroskop. Tím lze celý proces sledovat a řídit. Schéma uspořádání zařízení je na *Obr. 24*.



Obr. 24 Princip zařízení na vytváření vláknenných struktur pomocí mikropipety. Je zde vidět rozdíl oproti jiným principiálně stejným zařízením [7] [8] v pohybování a mikropipetpu ve třech rovinách. [9]

Okolo konstrukční plochy (pracovní plocha, kde se tvoří vlákna) je v „bazénku“ umístěno rozpouštědlo, díky tomu lze lépe řídit proces vypařování z hrotu mikropipety, tj. v blízkosti rozpouštědla nedochází k zasychání roztoku polymeru na mikropipetě. Tohoto lze využít při propojování 3D struktur, 2D struktur a konstrukci nanovláknenných senzorů. Na Obr. 25 jsou vidět příklady použití této metody výroby vláken a) Propojení části čipu integrovaného obvodu, b) propojení na pružném materiálu, c) biomimetické vláknité adheziva.



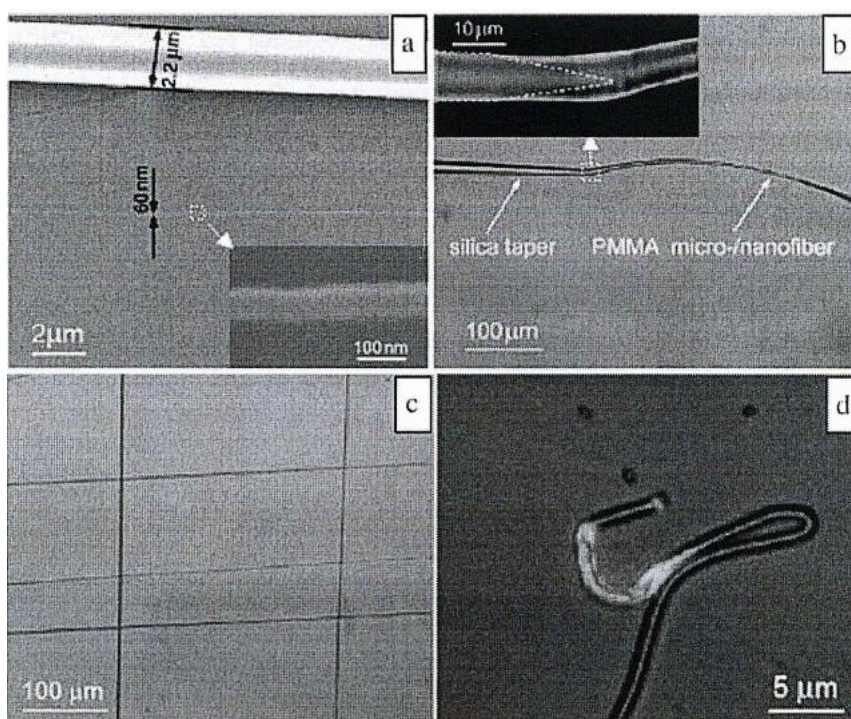
Obr. 25 Příklady použití této metody výroby vláken. [9]

3.3. Metody drawing – aplikace

3.3.1. Polymerní mikro/nanovlákn pro použití v optických aplikacích

Autoři [10] se zabývají výrobou mikro/nano optických vláken z polymerního roztoku PMMA - poly (methylmethakrylat). Optická vodivost PMMA ho předurčuje pro použití jako vodiče světelných signálů. Článek [10] je velmi stručný, ukazuje ovšem na mnoho referencí. Pro pokusy byl zvolen PMMA o molární hmotnosti 350,000 a byl rozpuštěn v chloroformu. Zajímavostí je tažení pomocí upraveného klasického optického

vlákna z křemenného skla. Optické vlákno bylo protaženo do špičky za působení tepla. Poté je hrot optického vlákna namočen do kapky roztoku PMMA a táhne se rychlostí cca 0,1 m/s. Pro snadnější sledování procesu je do optického vlákna vpouštěn laserový paprsek, umožňující snadnější sledování procesu. Kontrolu průměru výsledného vlákna provádějí autoři změnou koncentrace roztoku. Experimentálně bylo zjištěno, že nejlepší zvláknitelnost roztoku PMMA je při koncentracích 25 - 40 % PMMA v rozpouštědle. S rostoucí koncentrací PMMA v roztoku se zvětšoval průměr výsledných vláken. Na Obr. 26 je vidět (a) výsledné vlákno PMMA, (b) detailní pohled na napojení křemičitého vlákna na tažené vlákno PMMA, (c) síť vytvořená z PMMA vláken, (d) ukázka flexibility polymerního optického vlákna, z fotografie jsou patrné ostré úhly, které lze vytvořit na vlákně bez jeho poškození. [10]



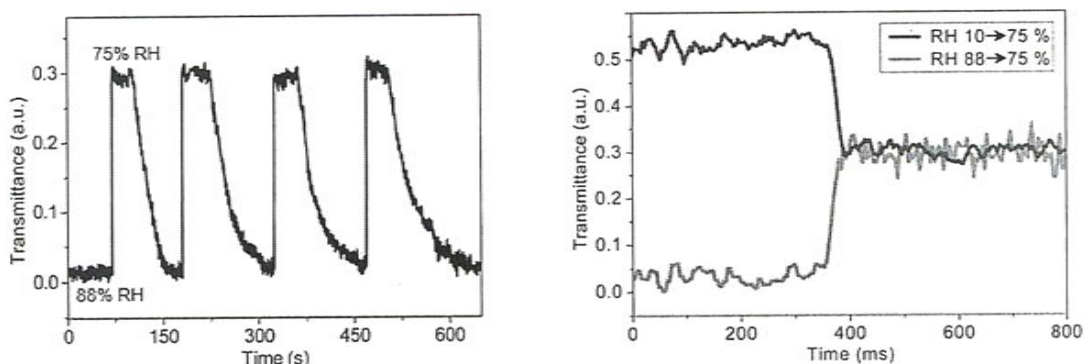
Obr. 26 a) Dvě vlákna PMMA vytvoření touto metodou, b) detailní pohled na napojení vláken, c) Síťovaná struktura PMMA vláken, d) flexibilní možnosti vlákna. [10]

Význam metody tažení roztoku pomocí optického vlákna [10] spočívá spíše ve způsobu napojování mikro/nano optických vláken na zdroj světelného signálu, pro nás jsou zajímavé spíše uvedené parametry, při kterých polymerní roztok PMMA autoři zvláknňovali.

3.3.2. Polymerní nanovláknenné opto-senzory

Článek [11] se nezabývá výrobou, ale speciálními aplikacemi, které využívají nanovláknna jako senzory. Pro přehled je v následujících odstavcích stručně shrnut jeho obsah.

Výhodou polymerních materiálů jsou nejenom jejich mechanické vlastnosti, také široký výběr materiálů (elektricky i opticky vodivé, izolanty, polovodiče), zejména však jejich schopnost přijímat široké množství příměsí, které umožní jejich reakci s okolím. Optická vlákna nabízejí potenciál rychlé odezvy, vysoké citlivosti a zamezení vlivu elektromagnetického záření, bezpečný provoz v prostředích s možností výskytu výbušných plynů. Byl vytvořen senzor, reagující na relativní vlhkost vzduchu pomocí polyakrilonitrilových vláken. Následné pokusy prokázaly jeho funkčnost. Dále bylo otestováno detekování plynů. Vláknna PMMA byla nadopována BTB (Bromethymol Blue) a poté bylo ověřeno pro detekci amoniaku NH_3 . Výsledky ukázaly velmi rychlou reakci a schopnost detekce i velmi malých koncentrací, viz Obr. 27. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**[11]



Obr. 27 Levý graf ukazuje jak se pravidelně a opakovaně mění se propustnost světla při opakované změně relativní vlhkosti vzduchu z 88% na 75%, v pravém grafu vidíme dvě hodnoty grafu, každá pro jiný pokus, při prvním autoři zvětšovali vlhkost vzduchu z 10 do 75%, při druhém snižovali vlhkost z 88 na 75%. [11]

3.4. Možné aplikace vláken vyrobených metodami drawing

- Optické aplikace – přenos signálu, v miniaturních optických přístrojích. Senzor
- Elektrické aplikace – přenos elektrického náboje v mikročipech, mikrorobotice a elektromechanických strojích. Senzory na bázi změny odporu ve vlákne [12].
- Senzorické aplikace – tato oblast prolíná obě předešlé oblasti.

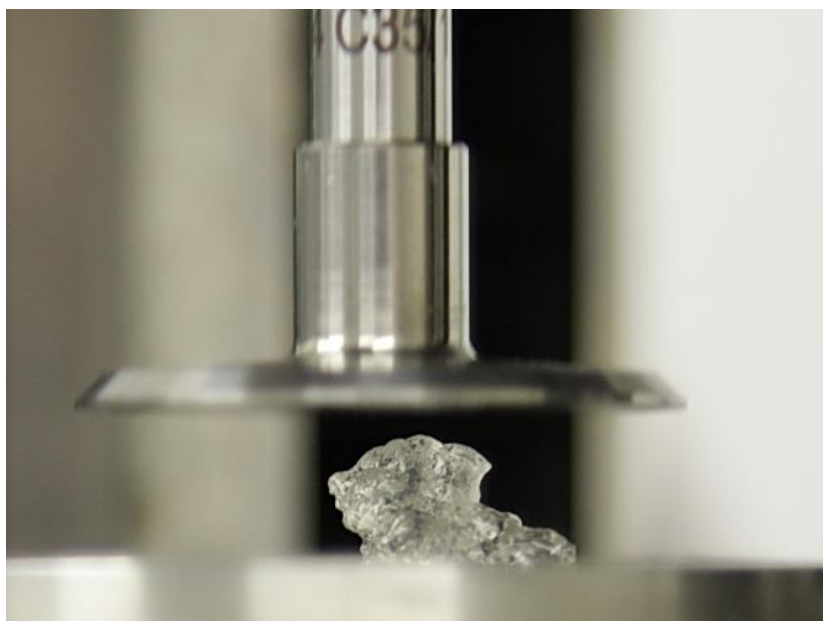
- Mechanické – části elektro-mechanických zařízení.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části byla provedena příprava na zvlákňování, ve které byly nejprve připraveny roztoky a poté vybrány ty nejvhodnější pro metodu drawing. Pro test zvlákňovitosti jsme vybrali tři molární hmotnosti PVA a tři koncentrace, vytvoříme tedy 9 vzorků. Koncentrace polymeru v rozpouštědle jsme zvolili 20, 30 a 40%. Koncentrace 30% a 40% jsou pro vysokou viskozitu náročné na přípravu. Poté bude následovat samotné provedení tažení vláken. Dále budeme na jednoduchém zákrutovém zařízení vytvářet přízi o určitém počtu vláken, předem jsme si zvolili počty vláken dle prvočísel, tj. cílem je vytvoření příze s 3, 5 a 7 vlákny. Pro test trhací zkouškou na dynamometru budeme vytvářet přízi s větším počtem vláken. U vytvořených vláken budeme sledovat zejména průměry, stejnoměrnost a u příze je hlavním parametrem vytvoření zákrutu a stanoveného počtu vláken.

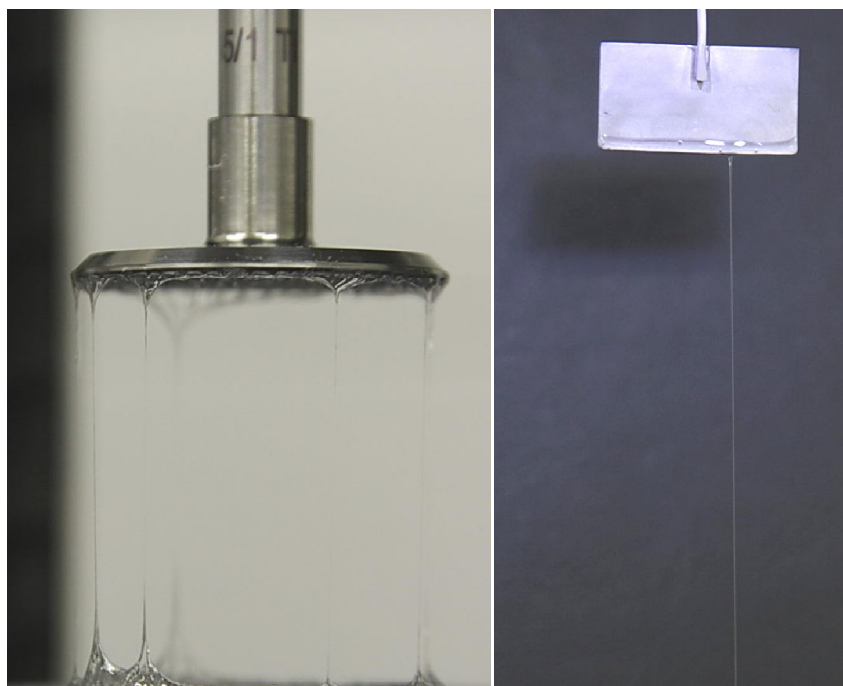
4. Příprava polymerních roztoků PVA

Dva hlavní parametry pro zvlákňování jsou molární hmotnost polymeru a koncentrace jeho roztoku. Proto jsme zvolili tři molární hmotnosti 27 000, 47 000 a 67 000 g/mol, ze kterých jsme vytvořili základní koncentrační řady 20, 30 a 40%. Příprava vysokých koncentrací, jako je 30 a 40% se setkává s obtížemi, při těchto koncentracích je již viskozita vysoká a míchání či samotné rozpouštění granulátu polymeru není vždy jednoduché. Proto jsme na přípravu vzorků zvolili dvě metody. Příprava roztoků probíhala navážením granulovaného PVA a doplněním destilovanou vodou. Nechali jsme je tři dny stát. Po třech dnech byly roztoky zahřívány ve vodní lázni o teplotě 70 °C po dobu tří hodin, postupně byly promíchávány mechanickým míchacím zařízením. Zkusili jsme také navážení roztoků a jejich okamžité zahřívání a míchání po dobu 3 hodin. Výsledek byl totožný s prvním způsobem přípravy, tj. roztokem, který před zahříváním a mícháním jsme nechali 3 dny odstát. Granulát PVA použitý na výrobu roztoku byl od firmy Kuraray. Již při samotné přípravě jsme pozorovali první indicie ukazující, které koncentrace daných roztoků půjdou zvláknit a které nikoli. U 40% roztoků molekulových hmotností 27 000 a 47 000 g/mol bylo pro jejich tuhost zjevné, že jejich zvlákňování bude obtížné, spíše však nemožné. Z Obr. 28 je patrné že 40% PVA o molární hmotnosti 27 000g/mol není ve formě použitelné pro zvlákňování, po vložení mezi třecí plochy viskozimetru je patrné, že v této koncentraci již není kapalný.



Obr. 28 Fotografie 40% roztoku 27 000 g/mol PVA, umístěného mezi třecími plochami viskozimetru HAAKE RotoVisco 1.

Naproti tomu roztok 30 a 40% molární hmotnosti 67 000g/mol vykazoval schopnost tažení již při běžné manipulaci, při míchání či měření jeho fyzikálních vlastností, *Obr. 29*. Zde bylo patrné vytváření viditelných vláken.



Obr. 29 Fotografie 40% roztoku 67 000 g/mol PVA, nalevo jsou vlákna mezi roztahujícími se plochami viskozimetru a napravo vlákno vytvořené na platínové destičce mikrotenzometru Krüss.

Pro přehled jsme shrnuli informace o připravených vzorcích v *Tabulce 1*, je zde popsáno, jak se po třech dnech stání granulovaného PVA rozmíchaného s destilovanou vodou roztok jevil (sloupec „Rozpuštění 3 dny“). Sloupec „rozpuštění 70°C“ nám popisuje jak se roztok choval po 3 hodinovém zahřívání za občasného míchání při teplotě 70°C. Dále je zde uvedeno, zda jsme na roztoku následně provedli měření viskozity a povrchového napětí.

Tabulka 1. Shrnuje informace o připravených roztocích .

| Koncentrace [%] | Molární hmotnost [g/mol] | Rozpuštění 3 dny | Rozpuštění 70°C | Měření viskozity | Měření povrchového napětí |
|-----------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------|
| 20 | 27 000 | Částečné | Dobře | Ano | Ano |
| 30 | 27 000 | Špatně | Dobře | Ano | Ne |
| 40 | 27 000 | Spodní vrstva bobtná | Vysoká viskozita, plně nerozpuštěno | Ne | Ne |
| 20 | 47 000 | Částečné | Dobře | Ano | Ano |
| 30 | 47 000 | Špatně | Velmi vysoká viskozita | Ano | Ne |
| 40 | 47 000 | Spodní vrstva bobtná | Vysoká viskozita, plně nerozpuštěno | Ne | Ne |
| 20 | 67 000 | Částečné | Dobře | Ano | Ano |
| 30 | 67 000 | Částečné | Dobře | Ano | Ano |
| 40 | 67 000 | Velmi špatně | Dobře | Ano | Ne |

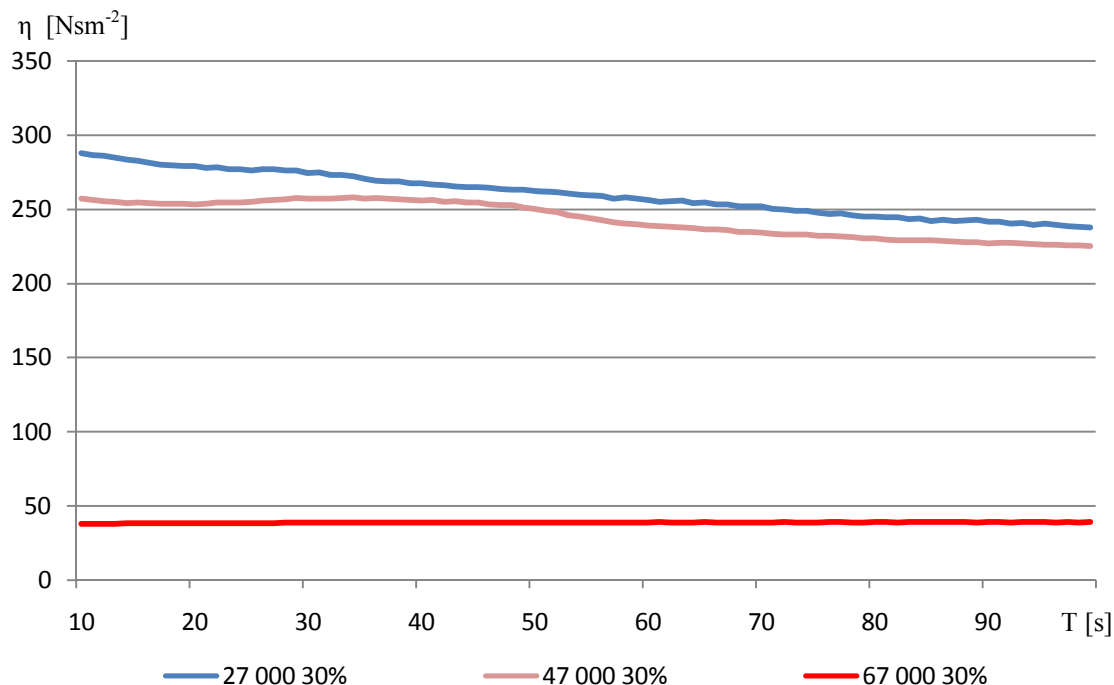
5. Měření vlastností polymerních roztoků

Pro lepší zdokumentování vlastností námi vytvořených polymerních roztoků jsme provedli měření viskozity a povrchového napětí. Pro měření viskozity jsme použili přístroj HAAKE RotoVisco 1 se senzorem S35/1° Ti (*Obr. 30*). Z měření jsme vyloučili 40% roztoky o molární hmotnosti 27 000 a 47 000 g/mol, jejich skupenství nebylo kapalné a měření viskozity jsme po negativním prvním pokusu již neprováděli, viz *Obr. 28*. U zbylých vzorků jsme provedli vždy 3 měření. Protože jsou polymerní roztoky kapalina Newtonská, čili jejich viskozita je nelineární, u výsledných hodnot budeme vždy uvádět otáčky, ke kterým je viskozita vztažena.



Obr. 30 Přístroj HAAKE RotoVisco 1. Na kterém bylo provedeno měření viskozity.

Pro 20% koncentrace jsme zkoušeli rychlosti měření od 10 do 1000 otáček za minutu. Pro koncentrace 30% již přístroj nedokázal měřit při více jak 100 Ot/min, u molární hmotnosti 67 000 g/mol dokonce 10 Ot/min. 40% roztok byl měřitelný pouze při molární hmotnosti 67 000 g/mol. Výsledky měření potvrdily Nenevtonovský charakter roztoků polymeru. Výsledné hodnoty pro průběh lze vidět na *Obr. 31*, kde je vidět klesající hodnoty viskozit v průběhu času, což dokazuje Nenevtonovský charakter roztoků.



Obr. 31 Graf ukazuje hodnoty viskozity pro 30% PVA (svislá osa) v průběhu času (vodorovná osa).

V tomto grafu je červenou barvou značena viskozita 67 000 g/mol roztoku, který jevil nejlepší předpoklady pro zvlákňování. Jeho viskozita je ze všech roztoků dané koncentrace nejmenší, je zhruba desetinovou hodnotou oproti roztoku s molární hmotností 27 000 g/mol. Hodnoty naměřených viskozit jsou uvedeny v tabulce č. 2, z hodnot je patrné, že roztok s molární hmotností 67 000 g/mol má nejmenší viskozitu. Byl také jako jediný kapalný i v koncentraci 40%.

Tabulka 2 Hodnoty naměřené viskosimetrem.

| Koncentrace [%] | Molární hmotnost [g/mol] | Viskozita [N·s·m ⁻²] Ot/min 10 | Viskozita [N·s·m ⁻²] Ot/min 100 | Viskozita [N·s·m ⁻²] Ot/min 500 | Viskozita [N·s·m ⁻²] Ot/min 1 000 |
|-----------------|--------------------------|--|---|---|---|
| 20 | 27 000 | 0,74 | 0,63 | 0,54 | 0,51 |
| 20 | 47 000 | 2 | 1,6 | 1,35 | 1,22 |
| 20 | 67 000 | 0,35 | 0,28 | 0,2 | 0,19 |
| 30 | 27 000 | 262 | 22,8 | - | - |
| 30 | 47 000 | 243 | - | - | - |
| 30 | 67 000 | 39 | 32 | - | - |
| 40 | 67 000 | 252 | - | - | - |

Pro měření povrchového napětí jsme použili přístroj KRÜSS Tensiometer K9 zobrazený na Obr. 32. K měření byla použita platinová destička. Přístroj porovnává síly smočené platinové destičky s hodnotou síly po jejím vysunutí z kapaliny.



Obr. 32. KRÜSS Tensiometer K9.

Měření povrchového napětí nebylo opět provedeno na některých vzorcích, všechny 40% roztoky vůbec neumožnily ponoření sondy do roztoku. U 30% roztoku jsme byli schopni naměřit pouze molární hmotnost 67 000 g/mol. Pokud je roztok 30 či 40% PVA v těchto koncentracích vůbec kapalný, je jeho hustota taková, že měření jeho povrchového napětí je běžnými metodami prakticky nemožné. Hodnoty měření jsme vyhodnotili a lze je vidět v tabulce č. 3.

Tabulka 3 Výsledky měření povrchového napětí roztoku.

| Koncentrace [%] | Molární hmotnost [g/mol] | 1. měření | 2. měření | 3. měření | Průměr z naměřených hodnot |
|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|
| 20 | 27 000 | 65 | 67 | 64 | 65 |
| 20 | 47 000 | 64 | 65 | 66 | 65 |
| 20 | 67 000 | 47,6 | 47,5 | 46 | 47 |
| 30 | 67 000 | 55 | 56 | 54 | 55 |

6. První testování zvláknitelnosti

První testy zvláknitelnosti byly prováděny z důvodu praktického seznámení se s metodou, přípravy potřebného vybavení a zejména abychom si osvojili postupy samotného tažení a práce se vzorky i samotnými vlákny. Bližší informace o způsobu tažení a pomůckách jsme čerpali z již vyzkoušených postupů [12]. Tyto testy jsme dělali na černém papíru za použití bočních bodových světél, která nám umožní sledovat odlesky světla z vlákna nad tmavou podložkou. Tímto jsme získali nástroj ke sledování tvorby vlákna, jsme tedy schopni sledovat, zda vlákno tvoříme či nikoliv. Pro tažení jsme použili injekční jehlu o průměru 0,5 x 25 mm, z které byl odstraněn ostrý hrot. Vláknem táhneme z malého množství polymeru (cca 0,2 ml), který jsme na podložku nanесли skleněnou tyčkou. Jehlou smočenou v polymeru jsme poté cyklickými pohyby táhli na vzdálenosti 1-8 cm. Pro každou vzdálenost minimálně 10 opakování. Tento test jsme provedli pouze s jedním roztokem, a to 40% PVA o molární hmotnosti 67 000 g/mol, tento jevil již při měření fyzikálních vlastností největší schopnost zvláknovat. Sledovali jsme, jak se vlákna tvoří a zda zůstávají na papírové podložce. Výsledek jsme poté sledovali na optickém mikroskopu Nikon Eclipse LV 100 se snímačem Pixelink *Obr. 33*, zde jsme kontrolovali přítomnost vláken, pořizovali snímky a pomocí obrazové analýzy NIS Elements zjišťovali geometrické vlastnosti vláken.

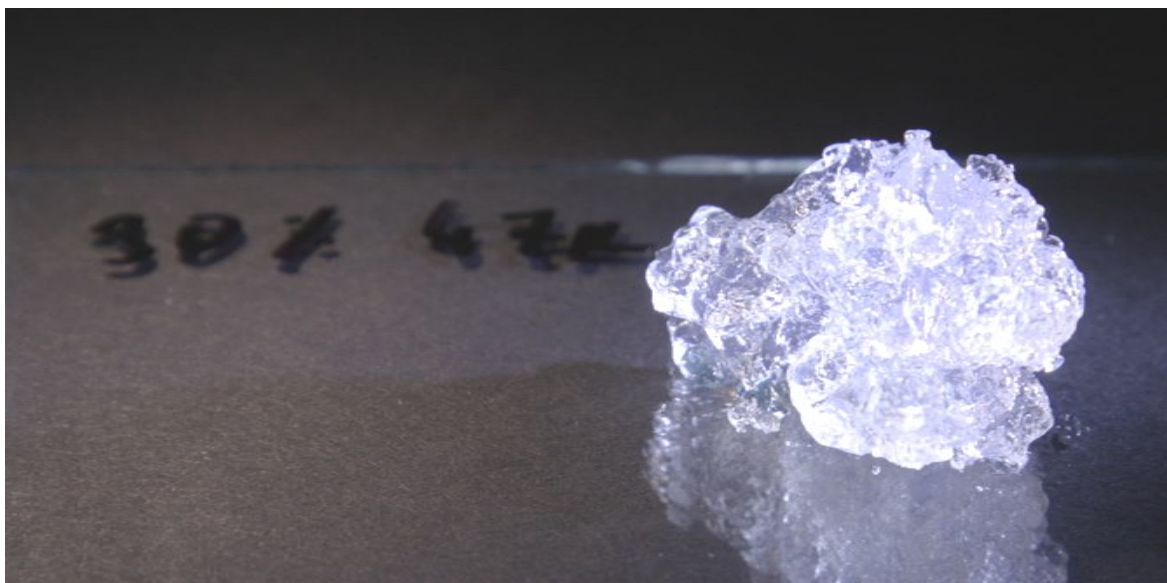


Obr. 33. Fotografie mikroskopu Nikon Eclipse LV 100 se snímačem Pixelink.

Zde jsme zjistili, že vzorek na samotném papíru je optickým mikroskopem velmi špatně pozorovatelný, obraz se velmi špatně zaostřuje a po zaostření se okamžitě obraz opět rozostřuje. Toto je způsobeno i nepatrnými poryvy vzduchu v okolí mikroskopu, ale i gravitační silou, která lehký a nerovný papír stále ovlivňuje.

7. Test zvláknitelnosti

Pro testování schopnosti roztoku zvláknovat byla zvolena skleněná podložka, tímto byl vyřešen problém, kdy jsme na papírový vzorek nemohli zaostřit optický mikroskop, i nepatrný pohyb vzduchu a vlastní váha papíru způsobovaly jeho pohyb a tím neostrost obrazu. Pod skleněnou podložku jsme umístili černý papír pro zvýšení kontrastu a plochu jsme z boku osvětlili světelným zdrojem. Na podložku byl nanesen polymer, cca 0,2 ml. Jehlou jsme prováděli tažení, nejprve na vzdálenost jednoho cm, poté se vzdálenost zvětšovala až na 10 cm. Na větší vzdálenosti jsme již zvláknování neprováděli, toto již není předmětem této práce. Test nebyl prováděn na vzorcích 40 a 30% roztocích s molárními hmotnostmi 27 000 a 47 000 g/mol.



Obr. 34. Fotografie 30% PVA o molární hmotnosti 47 000g/mol, roztok po vychladnutí ztuhl do takové míry, že jej již nebylo možné zvláknit.

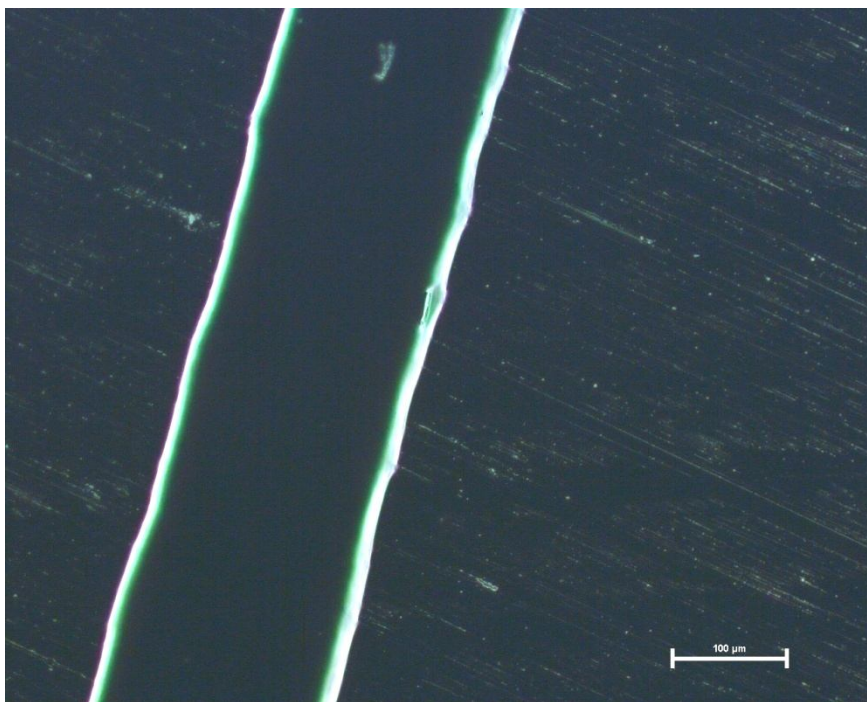
Tyto vzorky byly ztuhlé, držely tvar i po vyjmutí z nádob a zvláknit je tažením bylo nemožné. Obr. 34. Vlákna jsme tedy táhli ze vzorků koncentrační řady 67 000 g/mol a 20% roztoků 27 000 a 47 000 g/m. Poté jsme skleněné desky se vzorky zkoumali na

optickém mikroskopu a podrobili je obrazové analýze. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 4.

Tabulka. 4 Souhrn maximální délky vláken a jejich průměry.

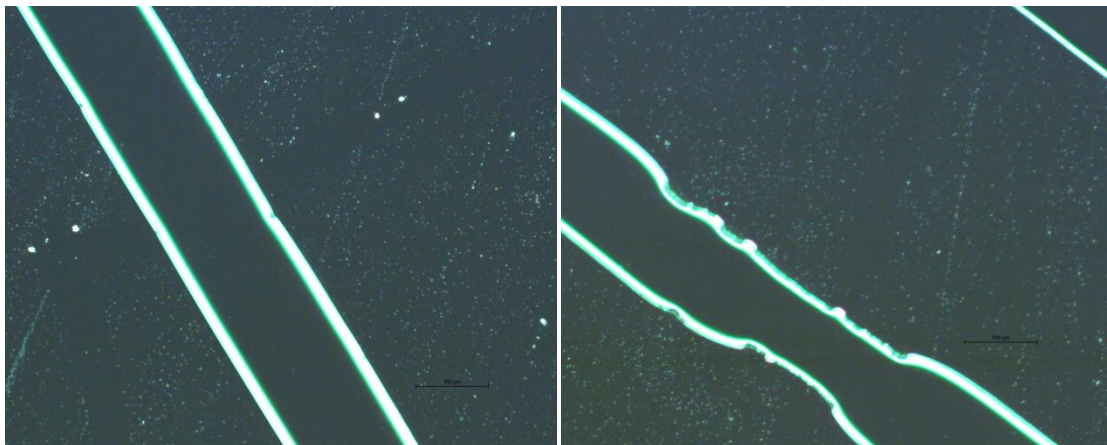
| Koncentrace PVA/voda | Molární hmotnost [g/mol] | Max. délka vláken [cm] | Průměr vláken [μm] |
|----------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 20% | 27 000 | 2 | 190-200 |
| 20% | 47 000 | 4 | 150 |
| 20% | 67 000 | 1 | 4-0.9 |
| 30% | 67 000 | 10 | 0.7-0.6 |
| 40% | 67 000 | 10 | 0.7-0.6 |

Z tabulky č. 4 jsou jasně patrné rozdíly ve schopnosti tažení a také ve výsledných průměrech vláken. Vzorky o molárních hmotnostech 27 000 a 47 000 g/mol byly zvláknitelné pouze na kratší vzdálenosti, ale jejich snímky z optického mikroskopu ukázaly i strukturální vady, nestejnou hustotu a již při zvláknění bylo patrné, že počet vytvořených vláken je menší než počet vykonaných vláknotvorných pohybů s jehlou.



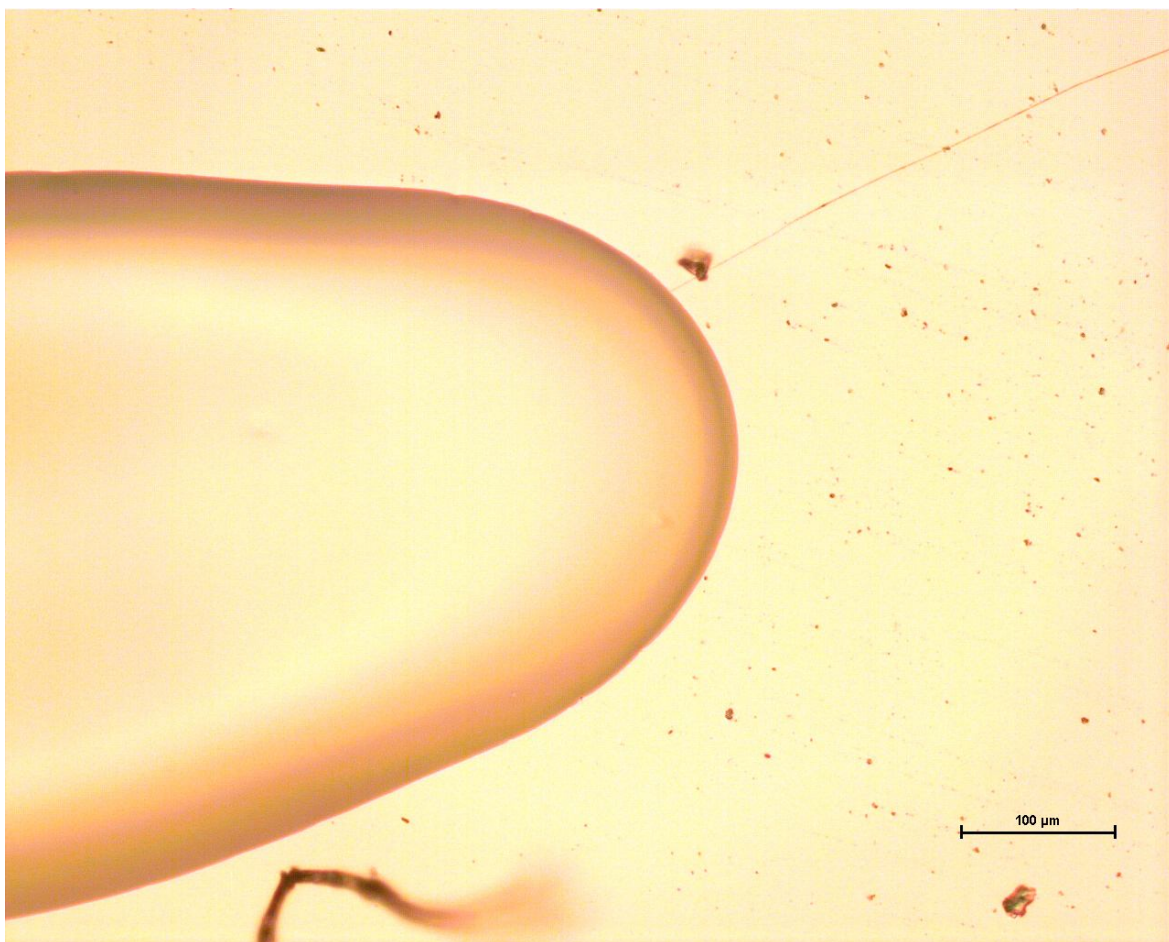
Obr. 35 Fotografie z optického mikroskopu, ukazující vlákno z roztoku 20% PVA o molární hmotnosti 27 000g/mol, jsou zde patrné nepravidelnosti na vlákně a povrchové vady.

U molární hmotnosti 27 000 g/mol bylo viditelné, že se vlákna při vzdálenosti nad 2 cm při tažení nevytváří. Obrazová analýza ukázala průměry okolo 200 μm . Jednotlivá vlákna lze vidět na *Obr. 35* a *Obr. 36*.



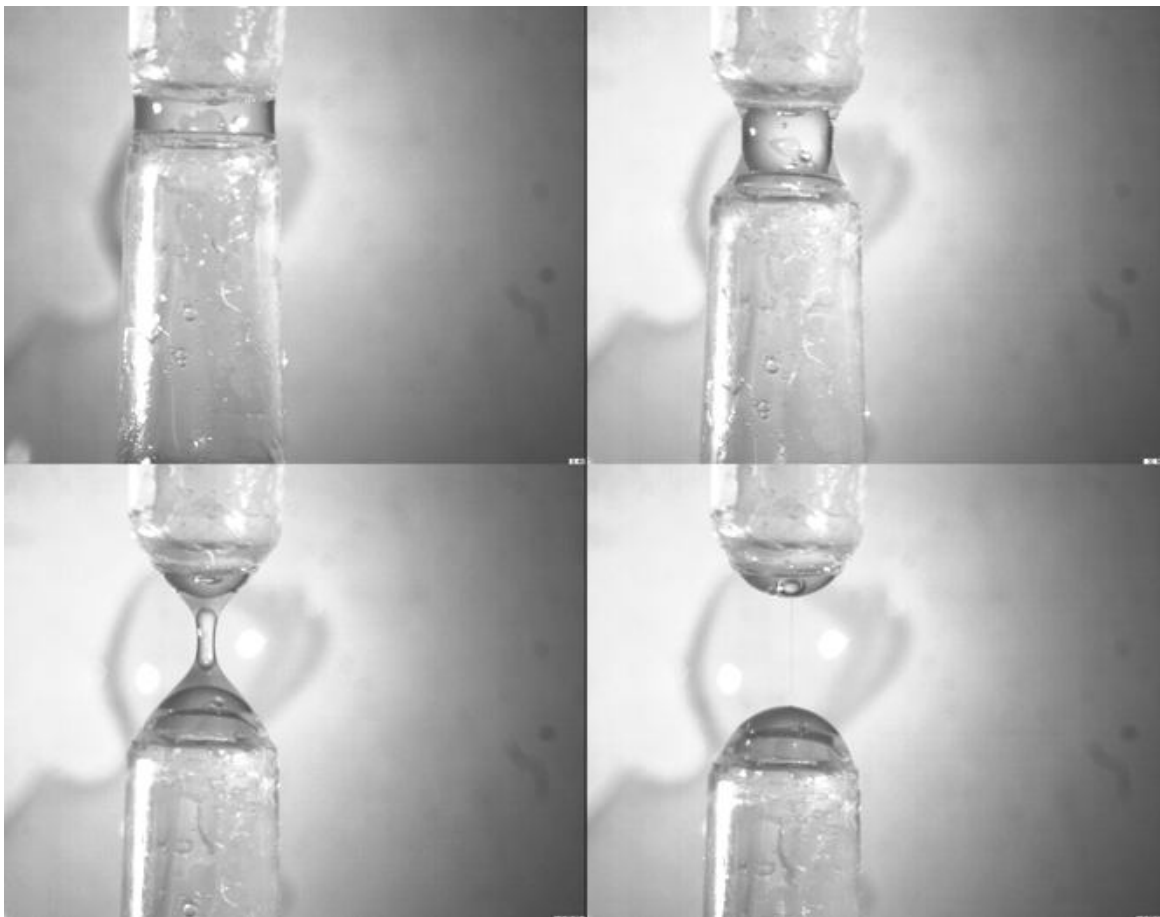
Obr. 36 Fotografie z optického mikroskopu, ukazující vlákno z roztoku 20% PVA o molární hmotnosti 47 000g/mol, patrné jsou nepravidelnosti a povrchové vady.

Roztok 20% PVA s molární hmotností 47 000 g/mol jsme dokázali táhnout do 4 cm. Také u tohoto roztoku nebylo zvláknění pravidelným jevem, bylo zjevné, že ne každý, ale jen část pokusů o zvláknění je úspěšná. Při pozorování pod optickým mikroskopem jsme konstatovali, že průměr vláken je okolo 150 μm a je nepravidelný. Dále jsme zvlákněvali nejslibněji se jevící koncentrační řadu roztoků PVA o molární hmotnosti 67 000 g/mol. Začali jsme zvlákněvat 20% roztokem, tento se podařil zvláknit na vzdálenost 1 cm. Průměr výsledných vláken byl ovšem okolo 900nm. Zajímavý byl efekt, který bylo možné u některých vláken sledovat.



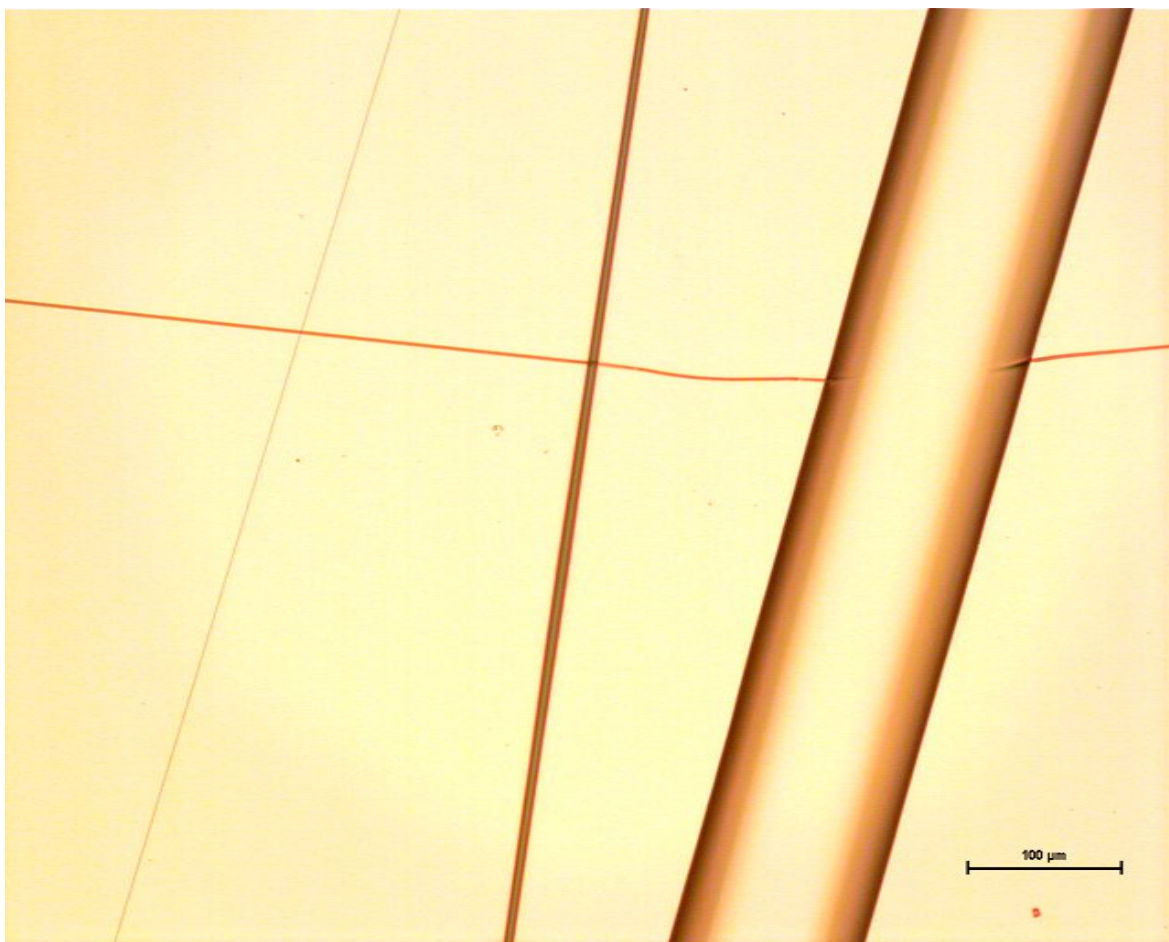
Obr. 37 Fotografie vláknenného útvaru, který se při tažení přetrhl za vzniku nanovláknna mezi oběma roztrženými konci.

Při pozorování výsledných vláken bylo často vidět, jak se nejprve vytvořil útvar vláknenného charakteru o průměru okolo 500 μm , tento vláknenný útvar se při tažení přetrhl a mezi ním a druhým koncem tohoto útvaru vzniklo nanovláknno 900-600 nm v průměru *Obr. 37*. Tento efekt byl již na KNT TUL pozorován a je na KNT zkoumán (*Obr. 38*). Na tomto obrázku je vidět, jak se při oddalování dvou spojených kapek polymeru vlivem Rayleighovy nestability kapky oddělí, mezi kapkami v krátkém okamžiku oddělení vzniká nanovláknno.



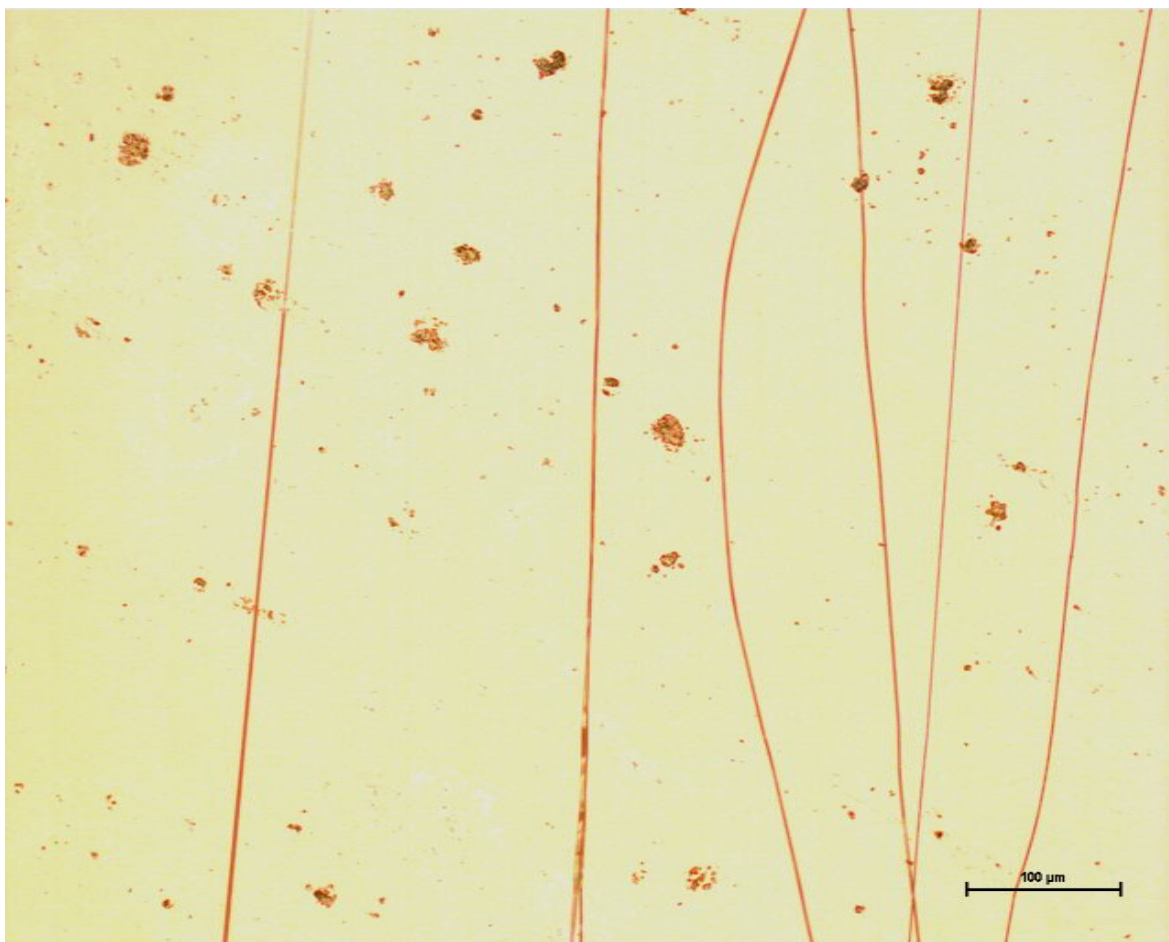
Obr. 38 Fotografie vytvoření nanovlákn. Fotografie je z pokusu provedeného dříve na KNT.

Nanovlákná vydložená z 20% roztoku PVA jevila známky nepoměrnosti a výsledný počet vláken neodpovídal počtu vláknotvorných tahů jehlou. Při hodnocení 30 % roztoku 67 000 g/mol jsme již pouhým okem mohli pozorovat, že vlákna zvlákňují velmi dobře, a to i na maximální námi zkoušenou vzdálenost 10 cm. Zvlákňování šlo velmi dobře a pravidelně. Zde jsme optickou analýzou snímků optického mikroskopu zjistili, že většina vláken se pohybuje v rozmezí 700-600 nm. Vyskytovalo se zde ovšem i několik silnějších vláken a to o průměru až 130 μm (*Obr. 39*).



Obr. 39 Fotografie vláken z 30 % roztoku PVA o molární hmotnosti 67 000 g/mol. Zde je vidět několik vláken o různých průměrech.

Posledním z koncentrační řady PVA o hmotnosti 67 000 g/mol byla koncentrace 40 %, která se již při laboratorních zkouškách na viskozitu silně projevovala jako vláknotvorná. I v tomto případě, tak jako u 30 % roztoku, jsme bez problémů zvláknili na námi zkoušenou maximální vzdálenost 10 cm. Tažení vláken bylo velmi dobře pozorovatelné v bočním světle, vlákna byla tvořena velmi pravidelně. Při pozorování pod optickým mikroskopem nebyly patrné extrémní rozměrové odchylky ani nepravidelnosti u vláken. Rozměry byly podle optické analýzy 1000-600 nm. Tento roztok PVA tedy vykazoval nejlepší vláknotvorné vlastnosti, ale i výsledné vlastnosti, jako je stejnoměrnost a pravidelný průměr výsledných vláken, výsledná vlákna jsou na *Obr. 40*. **Roztok 40% PVA o molární hmotnosti 67 000g/mol byl vybrán pro jeho dobrou zvláknitelnost a nejvyšší kvalitu výsledných vláken. S tímto roztokem budeme tedy dále pracovat a považovat jej za výchozí pro naši práci.**



Obr. 40 Fotografie vláken z 40 % roztoku PVA o molární hmotnosti 67 000 g/mol.

8. Testování vlivu rychlosti

Testování jsme prováděli, abychom si ujasnili vztah rychlosti tažení na průměr výsledného vlákna. Testování jsme prováděli na terčíky pro elektronový rastrovací mikroskop, abychom mohli vyrobená vlákna zobrazit pomocí SEM a změřit jejich průměry pomocí obrazové analýzy. Metoda testování byla zvolena s ohledem na jednoduchost a účelnost. Za pomoci stopky jsme měřili čas uskutečnění 20 vláknotvorných pohybů na přesně definovanou vzdálenost. Jelikož známe dráhu a čas potřebný pro její překonání, rychlost je tedy definována. Problém spočívá v nekonstantní rychlosti tažení lidskou rukou, proto jsou výsledky pouze orientační, každý vláknotvorný pohyb je tedy, co se týče hodnot, jedinečný. V tabulce č. 5 jsou shrnuty podmínky tažení a výsledné hodnoty vláken.

Tabulka 5 Souhrn údajů z testu vlivu rychlosti

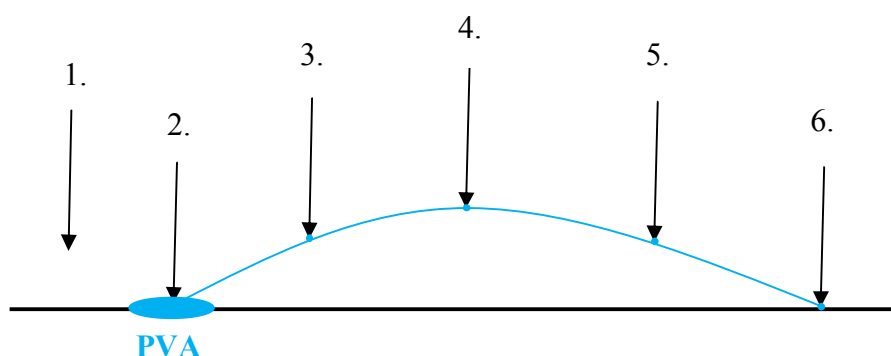
| Vzdálenost [cm] | Počet pohybů | Celková vzdálenost [m] | Čas celkový [s] | Rychlost [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] | Minimální průměr vláken [μm] | Maximální průměr vláken [μm] | průměr středního vlákna [μm] | Směrodatná odchylka [μm] | Rozptyl [μm] |
|-----------------|--------------|------------------------|-----------------|---|---|---|---|---------------------------------------|---------------------------|
| 5 | 20 | 1 | 24 | 0,04167 | 0,613 | 3,85 | 1,96 | 1,00 | 1,00 |
| 5 | 20 | 1 | 8,3 | 0,12048 | 0,372 | 7,91 | 2,64 | 2,94 | 8,66 |
| 5 | 20 | 1 | 5 | 0,20000 | 0,419 | 6,58 | 2,07 | 2,11 | 4,44 |
| 16 | 20 | 3,2 | 8,8 | 0,36364 | 0,312 | 4,69 | 1,54 | 1,42 | 2,02 |

Z výsledků v tabulce č. 5 lze tedy vidět, že nejnižších hodnot průměru i nejnižších průměrných hodnot průměru vlákna jsme dosáhli při nejvyšší rychlosti tažení, tj. při rychlosti $0,364 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Celkově je vidět závislost snižujícího se průměru vláken se vzrůstající rychlostí. Z výsledků je také patrný velký rozptyl hodnot průměru vláken, toto je způsobeno lidským faktorem v procesu tažení, není možné bez tažení za pomoci techniky eliminovat rozdíly a nestejnoměrnost v rychlosti tažení.

9. Výroba vláken

Samotná výroba vláken metodou ručního tažení drawing [12] je velmi prostá, na vybavení nenáročná. Základem je polymer, plocha kde budeme vlákna táhnout a jehla. Další materiál již používáme jako pomůcky pro usnadnění procesu a kontrolu tažení. Nejprve si tedy připravíme plochu, na které budeme samotné tažení provádět. Je výhodné, když je plocha tmavé barvy a je z boku nasvícena pro snadnější pozorování odlesků z vytvořených vláken. Na osvětlení pracovní plochy jsou vhodné studené zdroje bodového světla, např. Euromex - 20 Watt LE.5209, které si nastavíme v průběhu práce, vždy dle aktuální potřeby. Nejúčinnější je nastavení, kdy zdroj svítí k vláknu bočně pod úhlem 90° . Odhadované množství naneseného polymeru je okolo 0,2 ml. Po nanesení polymeru na plochu tuto vrstvu rozetřeme na cca 1 cm^2 . Do takto připraveného polymeru ponoříme hrot jehly a opakujícími se pohyby táhneme do cíleného místa, mezi kterým chceme vytvořit vlákno. Na Obr. 41 je vidět princip tvorby vlákna, 1. jehla se pohybuje směrem k roztoku polymeru, 2. jehla se v roztoku smočí, 3. 4. 5. pohyb jehly i s polymerem, který ulpěl na jejím hrotu, mezi hrotem jehly a naneseným polymerním roztokem na podložce se tvoří vlákno, 6. jehla se dotkne podložky a zakončí vlákno pevně na podložce, pohyb opakujeme

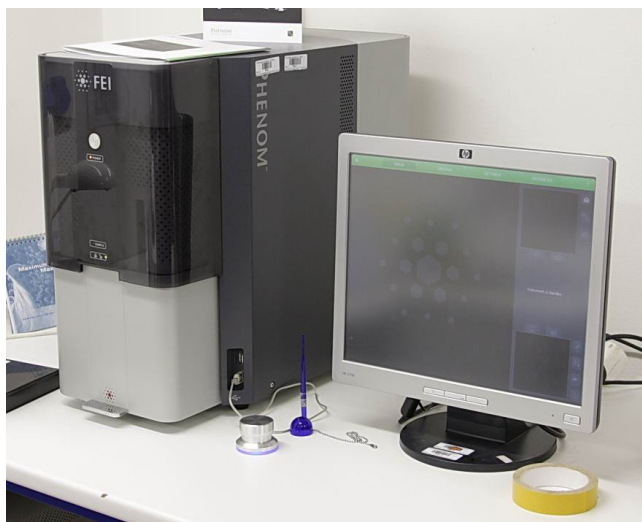
nazpět do výchozího stavu. Na hrotu jehly zbývající polymer opět tvoří cestou nazpátek vlákno.



Obr. 41 Obrázek ilustrující princip výroby vláken metodou drawing.

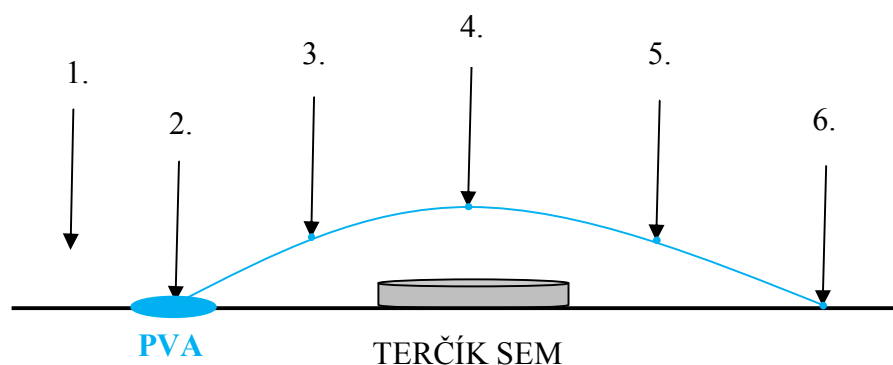
10. Analýza vláken

Analýzování vláken jsme prováděli pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM Phenom G2 pro Obr. 49 a následně pomocí obrazové analýzy NIS EEELEMENTS. Vlákná jsme již zvlákňovali na speciální kovové terčiky, které jsou určeny jako držáky vzorků v aparatuře SEM.



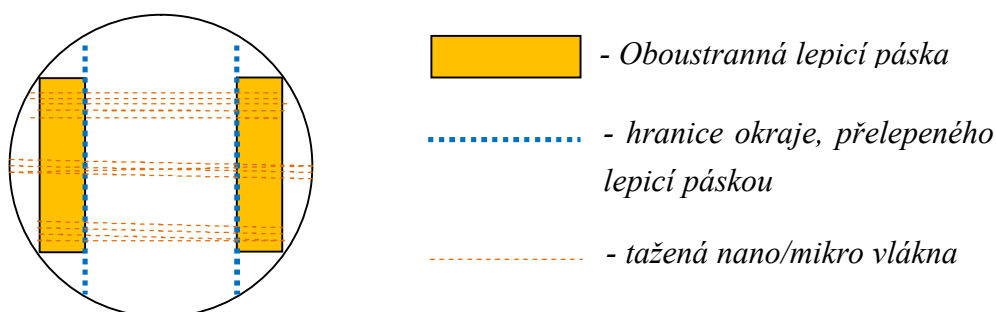
Obr. 42 Skenovací elektronový mikroskop.

Nejprve jsme na terčik nalepili běžnou oboustrannou lepicí pásku a nad tímto terčíkem jsme zvlákňovali. Vlákná se tvořila přímo nad terčíkem a zůstávala na povrchu oboustranné lepicí pásky přichycena. Postup výroby je znázorněn na Obr. 43.



Obr. 43 Obrázek ilustrující princip přípravy vzorku na terčík pro SEM.

Takto připravené vzorky pro SEM se ovšem později ukázaly jako špatné, samotná vlákna se vnořila do lepidla oboustranné lepicí pásky, nebylo tedy možné vlákno analyzovat. Proto jsme na terčík připevnili černý papír, pouze na okraje jsme dali oboustrannou lepicí pásku, natahali jsme přes terčík vlákna a konce s lepicí páskou jsme ještě jednou přelepili jednostrannou lepicí páskou. Tímto jsme zajistili, že ve středu terčíku jsou vlákna pouze na papíře, na okrajích jsou zachycena lepicí páskou, znázorněno na Obr. 44. Tímto způsobem jsme na jeden terčík nanесли více vzorků vláken.



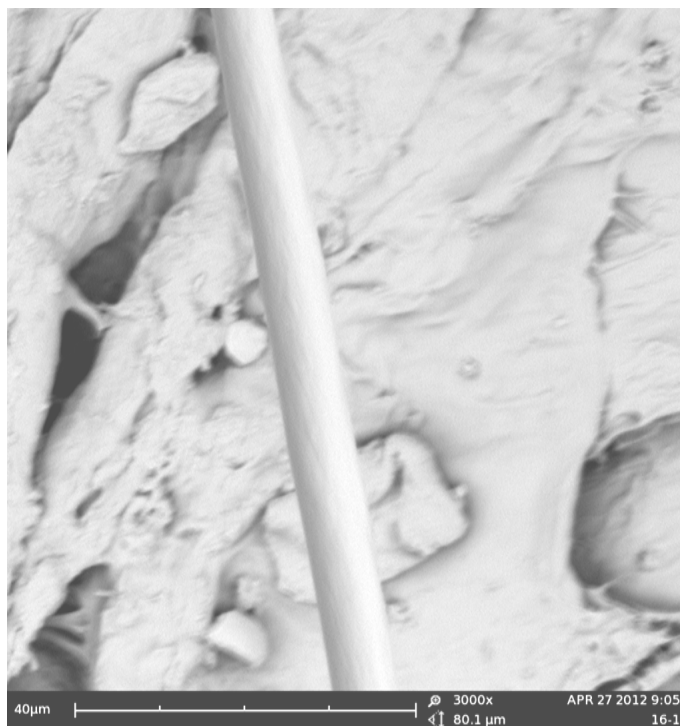
Obr. 44 Obrázek ilustrující vytváření vzorků pro SEM. Horní pohled na terčík.

Vlákna jsme zkoumali pomocí snímků ze SEM a měřili jsme jejich průměry pomocí obrazové analýzy. Rozměry vláken, jejich maxima a minima, jsou uvedeny v tabulce č.5. Nejmenší vlákno, které jsme vytvořili, mělo průměr 312 nm a vytvořili jsme jej při rychlosti tažení $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, toto vlákno lze vidět na Obr. 45.



Obr. 45 Fotografie SEM ukazující nejmenší neměřené vlákno při rychlosti $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

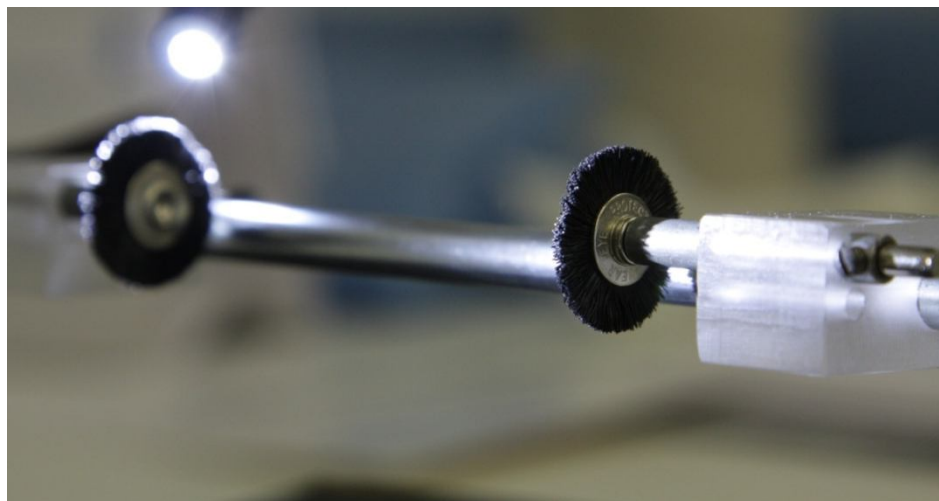
Zajímavé je také pozorování struktury vlákna. Na vláknech o větších průměrech lze pozorovat, že jejich povrch není hladký, ale obsahuje nepravidelné zvrásnění struktury, na pozadí vláken je struktura papíru (Obr. 46).



Obr. 46 Detail struktury povrchu taženého vlákna.

11. Výroba příze

K výrobě příze jsme využili jednoduchého zákrutového zařízení [1] [13], které bylo vyrobeno na katedře netkaných textilií TUL. Původní zařízení bylo vybaveno kruhovými kartáčky Dremel 403 (*Obr. 47*), které sloužily k zachycení jednotlivých vláken pro jejich následné zakroucení a vznik příze. Tyto kartáčky se výborně osvědčily pro jejich dobrou schopnost zachytit konce vláken.



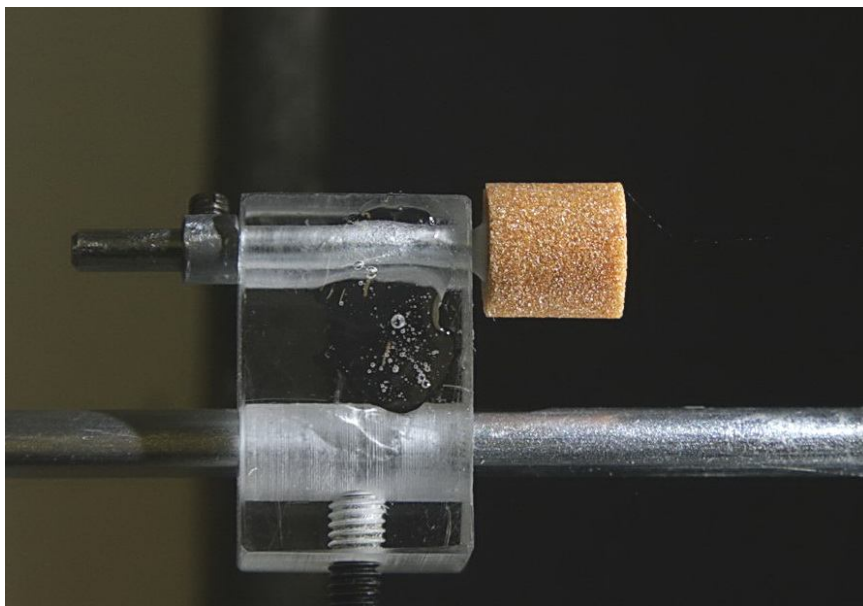
Obr. 47 Fotografie kartáče Dremel 403

Při udělování zákrutu nám ovšem vznikl velký zákrutový trojúhelník, tj. výsledná příze a vlákna k ní směřující z kartáčku svírají velký úhel, výška tohoto trojúhelníku je cca 15 mm (*Obr. 48*). Tímto se zvětšuje napětí ve vláknech během zakrucování a zmenšuje se maximální možná délka tvořené příze.



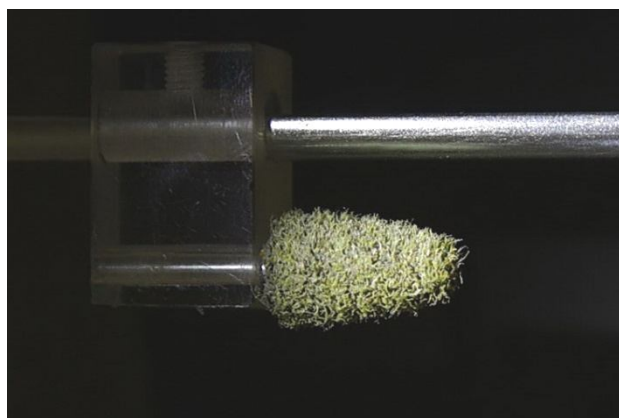
Obr. 48 Zákrutový trojúhelník na kartáčcích Dremel403

Dále jsme pro testování využili brusný nástavec Dremel 8153, který je na *Obr. 49*. Záměrem při použití tohoto nástavce bylo minimalizování zákrutového trojúhelníku na minimální úroveň.



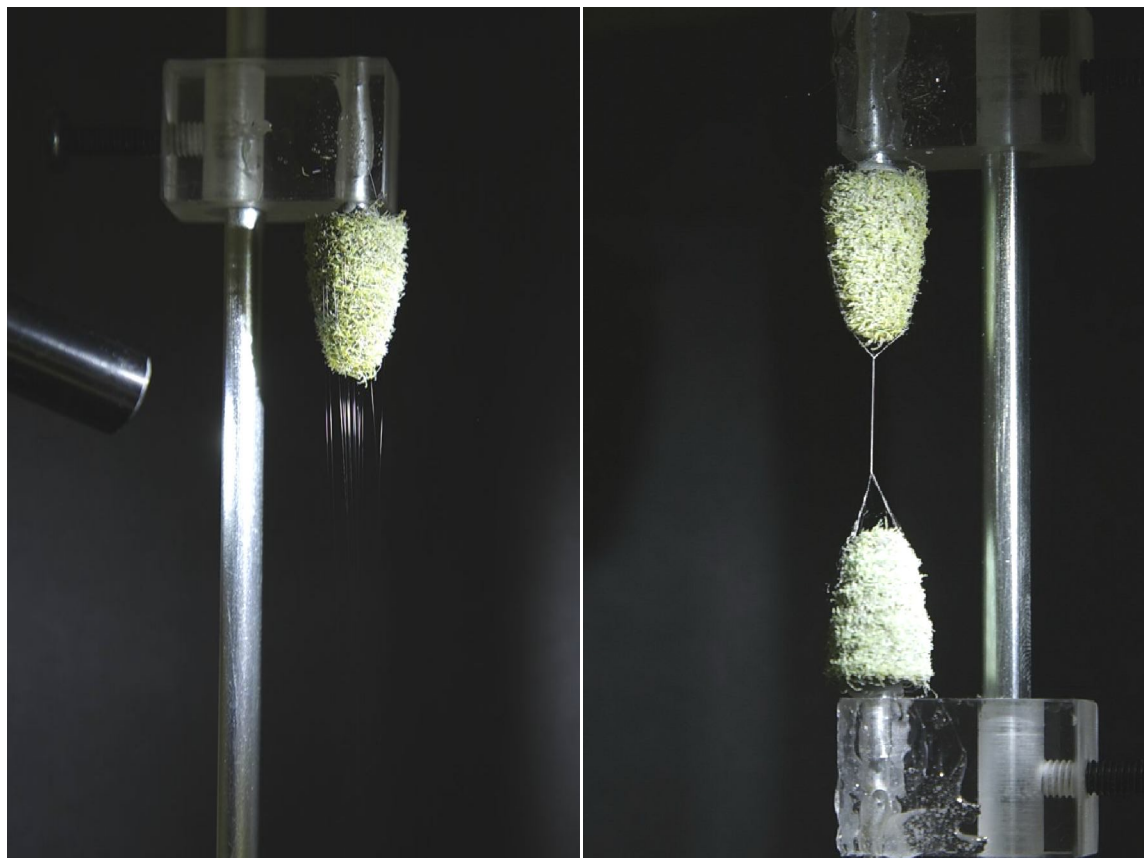
Obr. 49 Brusný nástavec Dremel 8153

Tento nástavec se ukázal jako nevhodný, uchycení taženého vlákna na jeho povrchu nebylo snadné, jeho relativně hladký povrch pro zachycení volného konce vlákna nestačil a navíc jeho obvod byl poměrně malý, při tvoření více vláken se nám nedostatečně uchycená vlákna vzájemně strhávala a docházelo k poškození již vytvořených vláken. Z tohoto důvodu byl vybrán nástavec Dremel 516 *Obr. 50*, který má konický tvar a hrubou strukturu povrchu.



Obr. 50 Brusný nástavec Dremel 516

Tento tvar se nakonec ukázal jako velmi efektivní, na nejširší části se vlákna dobře zachytávala a bylo zde i dost prostoru pro větší možná tažených vláken. Při udělování zákrutu otáčením se na konci brusného nástavce vytvořil jen malý zákrutový trojúhelník, s výškou cca 5mm *Obr. 51*.

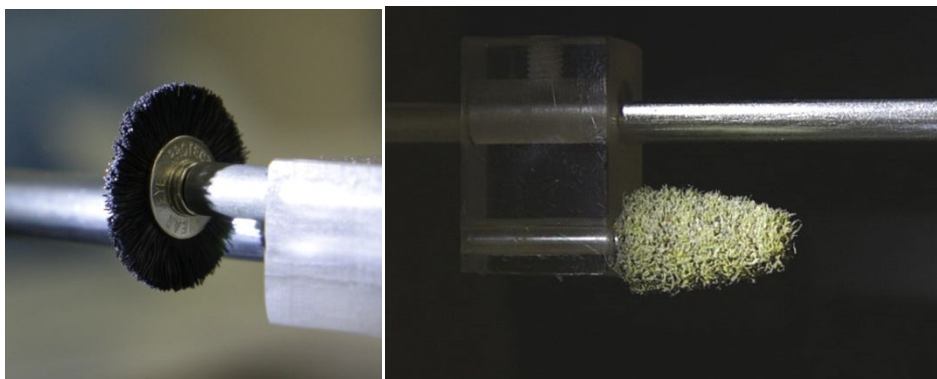


Obr. 51 Vytváření příze nástavci Dremel 516, vlevo jsou vidět světlem zvýrazněná vlákna natažená na kartáčcích zákrutového zařízení, vpravo je viditelná výsledná příze a je zde patrný zákrutový trojúhelník.

Po otestování zákrutových nástavců jsme experimentálně vytvořili několik přízí, začali jsme vytvořením příze s 21 vlákny, zkoušeli jsme experimentálně různé způsoby započetí tažení a ukončení.

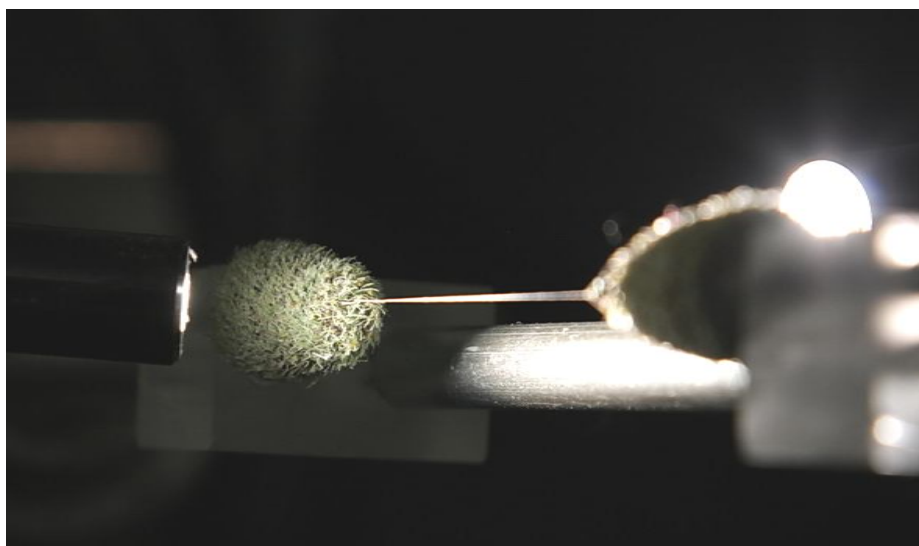
12. Popis modifikace zákrutového zařízení

Zákrutové zařízení [13] [1], jež jsme využívali pro vytváření zákrutu, jsme již v průběhu tohoto procesu modifikovali o jiné zachytávací zařízení, tj. místo kartáčků Dremel 403 jsme po praktických testech nasadili brusné nástavce Dremel 516. Porovnání obou nástavců je na *Obr. 52*.



Obr. 52 Fotografie kartáče Dremel 403 (vlevo), brusného nástavce Dremel 516 (vpravo)

Nástavce Dremel 516 mají kónický tvar, tím nám snižují výsledný zákrutový trojúhelník, tj. zmenšíme délku mezi místem, kde jsou vlákna uchycena na kartáčku zákrutového zařízení a místem, kde vlákna již přecházejí do příze. Toto místo je velmi kritické, na vlákna působí největší síly, jak vnitřní napětí, tak vnější síly při tvoření vláken. I samotný proud vzduchu způsobený pohybem ruky může tenké vlákno přetrhnout. Proto je pro nás výhodné tuto zónu zmenšovat, zmenšujeme tak místo, kde je pravděpodobnost přetrhu vláken největší. Na *Obr. 53* je vidět již vytvořená příze za pomoci modifikovaných nástavců.



Obr. 53 Zákrutové zařízení s nástavci Dremel 516, mezi kartáčky je díky odrazu bočního světla vidět vytvořená příze.

Tuto modifikaci jsme tedy provedli během pokusů a již jsme s ní prováděli výrobu samotné příze. Tato modifikace je také zčásti popsána v předchozí kapitole 11 (Výroba

příze). V případě další výroby příze tímto způsobem bychom jistě zařízení modifikovali dále, velmi přínosná by byla modifikace umožňující udělování rotace zachytávacím krutným orgánům konstantním a plynulým krutem. Toto by bylo možné připevněním malých řemenic na konec hřídelí krutných orgánů. Převod mechanického pohybu by se uskutečňoval převodem z hřídele, který by byl roztáčen manuálně. Tato hřídel by uváděla v pohyb oba dva krutné orgány, jeden pravotočivě, druhý přes křížený převod levotočivě. Případným doplněním o počítadlo zákrutu by se proces udělování zákrutu nejen značně zpřesnil, ale také velmi uživatelsky zpříjemnil. Současné udělování zákrutu je velmi náročné na preciznost provádění a vyžaduje velkou pozornost a pečlivost obsluhy.

13. Analýza a hodnocení příze

Nejprve jsme podrobili zkoumání přízi, kterou jsme vyrobili s určitým počtem vláken. Naše snaha byla vyrobit přízi o 3, 5 a 7 vláknech, nejprve jsme se přesvědčili, zda tento záměr byl úspěšný, a poté jsme zkoumali průměry vláken. Zde se ukázalo, že jsme schopni tyto příze vyrobit dle našich záměrů, prokázali jsme tedy, že jsme schopni vyrobit přízi o námi definovaném počtu vláken. Jako důkaz nám slouží snímky vyrobených přízí ze SEM, které jsou na *Obr. 54 - Obr. 56*.



Obr. 54 SEM fotografie příze s třemi vlákny.

Nutno dodat, že ne všechny pokusy byly úspěšné, u některých vzorků nám vlákna chyběla a někde naopak přebývala, toto přičítáme nepřesnosti ruční metody, občas při tomto způsobu výroby vytáhneme i několik vláken najednou a naopak, někdy se nám vlákno nevytáhne či se neuchytí na druhém konci zákrutového zařízení.



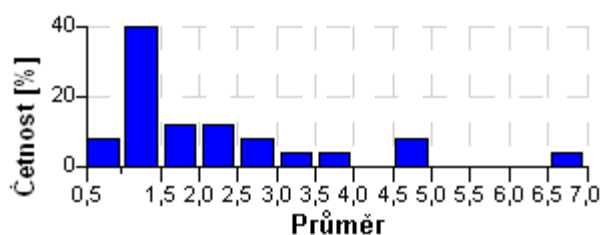
Obr. 55 SEM fotografie příze s pěti vlákny.

Obsluha není schopna postřehnout všechny defekty při výrobě, přesto lze pečlivostí obsluhy tyto vlivy snižovat, nikoliv však zcela odstranit. Dále jsme vyrobili přízi s přesně nespecifikovaným počtem vláken, tuto přízi jsme vyrobili pro trhací zkoušky na dynamometru. Průměry těchto přízí byly v rozmezí 10-25 µm a počet vláken se pohyboval mezi 50-100.



Obr. 56 SEM fotografie příze se sedmi vlákny.

Během procesu výroby jsme nebyli schopni u tak velkého počtu tažení sledovat výsledný počet vláken v přízi. Při sledování průměrů vláken ve výsledných přízích se nám ukázalo, že výsledná vlákna jsou opět na rozmezí hranice mikro a nano. Graf četnosti naměřených průměrů vláken v přízi je na *Obr. 57*.



Obr. 57 Četnost výskytu průměrů vláken, průměry jsou v μm.

Ze snímků je patrné, že mezi vlákny jsou jak vlákna 0,6 nm, ale i vlákna 7 μm. Připravili jsme 5 vzorků příze pro trhací zkoušku na dynamometru. Při zpracování těchto

vzorků se ukázalo, že příze má tak malou pevnost, že ji nelze do čelistí dynamometru upnout. Trhací zkoušku jsme tedy neprováděli.



Obr. 58 Fotografie příze vytvořené zákrutovým zařízením, pořízeno SEM.

ZÁVĚR A DOPORUČENÍ

Experimentální část bakalářské práce obsahuje tyto hlavní body:

1) Navržení postupu výroby nanovláken a jejich vyrobení:

Nejprve byl vybrán vhodný roztok ke zvlákňování, tímto roztokem se stal polyvinylalkohol (PVA) s molární hmotností 67 000 g/mol o koncentraci 40% v rozpouštědle - destilované vodě. Tento roztok zvlákňoval nejlépe a byli jsme schopni vytáhnout vlákna na vzdálenost 10 cm, delší vlákna jsme netestovali. Námi vytvořená vlákna byla v rozmezí 0,3 – 8 μm . Během tažení se nám nepovedlo nastavit podmínky pro vytvoření vláken se stále stejným průměrem. Tyto nestejnoměrnosti při této metodě nelze odstranit, pakliže manipulační silou bude lidská ruka, která není schopna stejnoměrného a za stejných podmínek opakujícího se pohybu. Také odpařování rozpouštědla z roztoku polymeru nám ovlivňuje výsledné průměry vláken, ale i samotnou schopnost roztoku zvlákňovat. U této metody bez strojního zázemí musíme s těmito negativními faktory počítat.

2) Výroba příze s daným počtem nanovláken v přízi pomocí zákrutového zařízení:

Výroba příze probíhala podle předpokladu, vyrobili jsme přízi o námi stanoveném počtu vláken, a snímky ze SEM jsme prokázali, že dokážeme touto metodou vytvořit nano/mikro přízi o stanoveném počtu vláken. Pro větší počty vláken v přízi než 10 vláken, je sledování procesu a kontrola vláken velmi těžká a ztrácíme možnost přesně kontrolovat počet výsledných vláken. Jako důkaz jsme vytvořili přízi s 3, 5 a 7 vlákny *Obr. 54 - Obr. 56*. Zákrutové zařízení jsme modifikovali o jiné zachytávací nástavce, které nám umožňují lepší udělování zákrutu. Dále pro zákrutové zařízení navrhujeme připravit jednoduchý mechanismus, který bude schopen rotovat nástavci se zachycenými vlákny, a to konstantní rychlostí bez nežádoucích silových rázů. Připojením počítadla otáček bychom výrobě příze přidali na přesnosti odstraněním chyb lidské obsluhy.

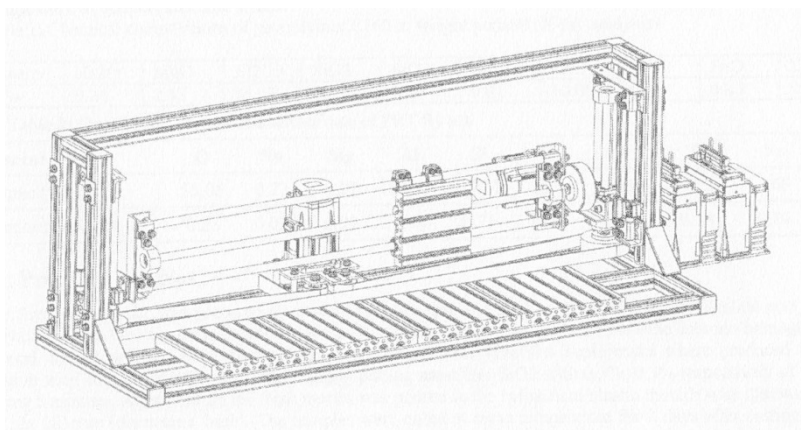
3) Analyzování vybraných vlastností a struktury vyrobených přízí:

Vyhodnocením snímků ze SEM jsme prokázali, že jsme schopni vyrobit přízi o definovaném počtu vláken *Obr. 54 - Obr. 56*. Délka námi vyrobených přízí byla do 8 cm. Nepříjemným zjištěním pro nás byla velká nestejnoměrnost průměru vláken v přízi, toto je nutné připsat na vrub ruční metodě tažení, kde nejsme schopni zcela ovlivnit parametry tažení za pomoci lidské ruky. Také jsme vytvořili přízi složenou

z více než 50 vláken, nepodařilo se nám však na této přízi pro její příliš nízkou pevnost udělat trhací zkoušku.

Návrh pokračování experimentů:

Zajímavým řešením v této aplikaci bude použití manipulátoru, který je ve vývoji na katedře netkaných textilií ve spolupráci s katedrou aplikované kybernetiky [14]. Toto zařízení by mělo být schopno odstranění nekontrolovatelných vlivů rychlosti a dráhy během tažení. Předpokládáme, že tento manipulátor nám v procesu umožní dosáhnout stejnoměrných průměrů a opakovatelnost procesu. Celý proces může probíhat v ochranném obalu, který bude napomáhat stále atmosféře, bez nežádoucího proudění vzduchu. Také se bude moci lépe kontrolovat prostředí, ve kterém se proces odehrává, zejména vlhkost vzduchu a teplota. Tímto docílíme stálejších podmínek pro zvláknění. Ruční metoda se osvědčila jako laboratorní metoda testování polymerů, pouze s minimálním vybavením a náklady. Jsme tedy schopni vytvořit nanovláknو a pomocí mikroskopu SEM jej analyzovat. Při použití manipulátoru se již nabízí i myšlenka na praktické testování tažení konkrétních polymerů s aplikovanými vlastnostmi. S manipulátorem bychom mohli tato vlákna táhnout velmi přesně a ve spojení se zákrutovým zařízením bychom mohli spojit v přízi více polymerních materiálů v pokročilejší kombinovaný senzor nebo se pokusit vyrobit pevnou přízi.



Obr. 59. Návrh manipulátoru. [14]

CITOVANÁ LITERATURA

- [1]. **Sheram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, Teik-Cheng lim, Zuwei Ma.** *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore : World Scientific, 2005. ISBN 981-256-415-2.
- [2]. **Ducháček V.** Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vydání. místo neznámé : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-6.
- [3]. **Andrzej, Ziabicki.** *Fundamentals of fibre formation*. místo neznámé : A Wiley-Interscience Publication,, 1976. ISBN 0 471 98220 2.
- [4]. **Kopal Antonín** *Fyzika I*. Liberec : Technická univerzita v Libereci, 2009. ISBN 978-80-7372-477-1.
- [5]. **Reichl Jaroslav, Všeticka Martin.** <http://fyzika.jreichl.com>. *Enciklopedie fyziky*. [Online] 2006-2012.
- [6]. **Xianobo Xing, Yoqing Wang, Bajoun Li.** *Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly (trimethylene terephthalate)*. 2008.
- [7]. **Amrinder S. Nain, Joanna C. Wong, Cristina Amon, Metin Sitti.** *Drawing suspended polymer micro/nanofibers using glass micropipettes*. 183105-7. 2006. Sv. 18.
- [8]. **Amrinder S. Nain, Christina Amon, Metin Sitti.** *Proximal probes based nanorobotic drawing of polymer micro/nanofibers*.
- [9]. **Ondarçuhu T., Joachim C.** *Drawing a single nanofibre over hundreds of microns*. místo neznámé : Europhysics letters, 1998. pp. 215-220.
- [10]. **Amrinder S. Nain, Christina Amon, Metin Sitti.** *Polymer Micro/Nanofiber Fabrication using Micro/Nanopipettes*. Nagoya, Japan : autor neznámý, 2005. 0-7803-9199-3/05.
- [11]. **Qing Yang, Xiaoshun Jiang, Fuxing Gu, Zhe Ma, Jiangyang Zhang, Limin Tong.** *Polymer Micro or Nanofibers for Optical Device Applications*. *Wiley InterScience*. DOI 10.1002/app.28716, 2008.
- [12]. **Fuxing Gu, Lei Zang, Xuefenf Yin, Limin Tong.** *Polymer Single-Nanowire Optical Sensors*. *Nano Letters*. Vol. 8, No 9, 2757-2761, 2008.
- [13]. **Andrady Anthony L.** *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. místo neznámé : John Wiley & Sons publication, 2008. ISBN 978-0-.
- [14]. **Bajáková Jana** *Experimentální metoda tvorby ojednocených nanovláken tažením z kapky polymeru*. Světlanka : autor neznámý, 2011. ISBN 978-80-7372-765-9.

- [15]. **Bajáková Jana, Chaloupek Jiří, Lukáš David & Maxime Lacarin.** *The production of yarns from individual PVA nanofibers.* Liberec : 18th International Conference STRUTEX 2011, 2011. ISBN 978-80-7372-786-4.
- [16]. **Bajáková Jana, Jiří Chaloupek, David Lukáš, Maxime Lacarin.** *“Drawing” – The production of Individual Nanofibers by Experimental Method.* Brno : 3rd International Conference NANOCON 2011, 2011. ISBN 978-80-87294-23-9.
- [17]. **Stanislav Lukáš.** *Návrh a realizace mikromanipulátoru pro dloužení nanovláken z kapky polymeru.* Rokytnice nad Jizerou : autor neznámý, 2011.
- [18]. **Prokeš J., Stejskal J., Omastková M.** *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů.* místo neznámé : Chemické listy, 2001.
- [19]. **Bajáková Jana, Chaloupek Jiří, Lukáš David, Lacarin Maxime.** *The Production of yarns from individual PVA nanofibers.* Liberec : autor neznámý, 2011. ISBN 978-80-7372-786-4.
- [20]. **Stejskal Jaroslav** Polyanilin: vodivý polymer. <http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/CIKurzy/NH2006pdf/16.pdf>. [Online]

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK:

| | |
|---------------|---|
| ATM | Mikroskop atomárních sil |
| BTB | Bromethymol blue |
| cm | Centimetr [$\text{m} \cdot 10^{-2}$] |
| m | Délka [m] |
| mm | Milimetr [$\text{m} \cdot 10^{-3}$] |
| Mm | Molární hmotnost [$\text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] |
| NH_3 | Amoniak |
| nm | Nanometr [$\text{m} \cdot 10^{-9}$] |
| PMMA | Polymethylmethakrylát |
| PPM | Jedna miliontina z celku |
| PVA | Polyvinilalkohol |
| SEM | Skenovací elektronový mikroskop |
| T | čas [s] |
| TEM | Transmisní elektronový mikroskop |
| η | Dinamická viskozita [$\text{Ns} \cdot \text{m}^{-1}$] |
| μm | Mikrometr [$\text{m} \cdot 10^{-6}$] |